

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 597 260

②1 N° d'enregistrement national :

86 05253

⑤1 Int Cl⁴ : H 01 J 49/04; G 01 N 35/00.

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 10 avril 1986.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 42 du 16 octobre 1987.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rantes :

⑦1 Demandeur(s) : UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR. — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Molda Emilia Strungaru et André Schnell.

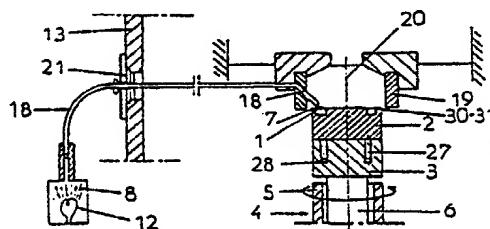
⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Pierre Nuss, Conseil en Brevets.

⑤4 Procédé d'introduction directe automatique d'échantillons dans un spectromètre de masse, et dispositif pour la mise en œuvre de ce procédé.

⑤7 L'invention concerne un procédé d'introduction directe automatique d'échantillons 1 solides ou liquides dans la source d'ions d'un spectromètre de masse, situés dans un porte-échantillons 2 fixé de manière démontable à un support 3 éventuellement isolant, lui-même fixé de manière démontable et étanche à une canne d'introduction directe 4 composée d'un tube creux 5 et d'un axe central 6, et un dispositif pour la mise en œuvre de ce procédé.

Procédé caractérisé en ce qu'il consiste à réaliser l'introduction des échantillons 1 dans la source d'ions successivement et sélectivement grâce à un déplacement relatif en rotation entre la porte-échantillons 2 et le rayonnement 7 du faisceau 8 assurant désorption par bombardement sur les échantillons 1, déplacement commandé soit manuellement, soit par un automate programmable ou un micro-ordinateur.



La présente invention concerne un procédé d'introduction directe automatique d'échantillons dans un spectromètre de masse, afin de réaliser une désorption de ces derniers.

5 A cet effet, les moyens de désorption peuvent consister en un faisceau généré par une lampe ou un laser, soit un faisceau atomique ou ionique de haute énergie généré à l'aide d'un canon, soit un faisceau d'électrons ionisant.

L'invention a également pour objet un dispositif
10 d'introduction directe automatique d'échantillons comportant des moyens pour assurer l'introduction successive, de façon discontinue ou continue, de plusieurs échantillons identiques ou différents dans le champ d'action du faisceau de désorption.

15 Les dispositifs d'introduction d'échantillons doivent permettre d'obtenir un balayage rapide des échantillons pour les analyses de routine. Dans le cas d'échantillons thermiquement instables et peu volatils, les peptides par exemple, la désorption des échantillons doit avoir lieu dans
20 la source d'ions, dans le rayonnement du faisceau ionisant, laser ou atomique.

Or, la majorité des dispositifs d'introduction d'échantillons existant actuellement se classent essentiellement en deux grandes familles en étant, soit de type carrou-
25 sel, soit de type à canne. Ils présentent les inconvénients suivants :

Dans le cas de l'alimentation automatique par carrousel, soit externe, soit interne au boîtier source, les inconvénients sont liés à un problème d'encombrement, car la
30 place disponible dans le boîtier source est limitée et donc peu propice à être occupée.

Dans le cas de l'alimentation par canne, l'avantage est directement lié à sa forme, permettant ainsi une interchangeabilité de canne suivant l'usage désiré, tout en s'adaptant
35 tant aisément à différents spectromètres.

Mais la principale difficulté est que l'introduction des échantillons exige la présence d'un opérateur, qui doit introduire la canne portant l'échantillon jusqu'à la source

- 2 -

d'ions. Chaque introduction comprend les opérations suivantes:

- nettoyage du porte-échantillons
- mise en place de l'échantillon
- introduction de la canne dans le sas
- 5 - pompage dans le sas
- recherche de la pression désirée dans le sas
- ouverture de la vanne sas-source d'ions
- introduction de la canne de telle manière que le porte-échantillons se trouve dans la source d'ions
- 10 - chauffage de l'échantillon
- prise du spectre
- retrait du porte-échantillons de la source d'ions
- fermeture de la vanne d'accès au sas
- refroidissement de la canne
- 15 - retrait de la canne du sas.

L'ensemble de ces opérations assurera à l'introduction d'un seul échantillon. Si l'on veut introduire vingt échantillons, par exemple, il faudra donc refaire vingt fois l'opération décrite, ce qui occasionne une perte de temps
20 considérable.

On a alors pensé, dans la demande française n° 85 11753, à réaliser un dispositif d'introduction directe automatique d'échantillons permettant d'assurer l'introduction successive, de façon continue ou discontinue, de plusieurs
25 échantillons identiques ou différents dans la source d'ions d'un spectromètre de masse. Ce dispositif est spécialement adapté à une source d'ions munie d'un dispositif de chauffage, c'est-à-dire assurant la désorption par effet Joule.

Dans la demande européenne 0 109 251, par contre, la
30 désorption peut être effectuée, par exemple, par bombardement de photons, de particules neutres ou d'ions. Les échantillons sont déposés sur des filaments qui oscillent de manière à se stabiliser dans la position idéale permettant la désorption. Mais le dispositif, déjà fort complexe pour l'introduction
35 successive de deux échantillons différents, est totalement inadapté dès lors qu'il s'agit d'introduire successivement plus de deux échantillons, le nombre de filaments augmentant alors, ainsi que tout le dispositif permettant l'oscillation

- 3 -

desdits filaments.

Aucun des procédés existants ne permet, par conséquent, une introduction directe automatique d'échantillons assurant aisément, et à l'aide d'un dispositif simple de mise
5 en oeuvre du procédé, l'introduction successive, de façon continue ou discontinue, d'un nombre élevé d'échantillons identiques ou différents, dans une source d'ions d'un spectromètre de masse, dans laquelle le chauffage de chaque échantillon, et ainsi la désorption, s'effectue sous l'effet d'un
10 simple bombardement de photons, de particules neutres ou d'ions, sur les échantillons maintenus dans le porte-échantillons.

La présente invention a pour but de pallier ces inconvénients.

15 Elle a, en effet, pour objet un procédé d'introduction directe automatique d'échantillons solides dans la source d'ions d'un spectromètre de masse, situés dans un porte-échantillons fixé de manière démontable à un support éventuellement isolant, lui-même fixé de manière démontable à une
20 canne d'introduction directe composée d'un tube creux et d'un axe central, caractérisé en ce qu'il consiste à réaliser l'introduction des échantillons dans la source d'ions, successivement et sélectivement, grâce à un déplacement relatif en rotation entre le porte-échantillons et le rayonnement du
25 faisceau assurant la désorption par bombardement sur les échantillons, déplacement commandé soit manuellement, soit par un automate programmable ou un micro-ordinateur.

L'invention sera mieux comprise grâce à la description ci-après, qui se rapporte à différents modes de réalisation
30 tion préférés, donnés à titre d'exemples non limitatifs, et expliqués avec référence aux dessins schématiques annexés, dans lesquels :

la figure 1 est une vue en coupe, de face, du dispositif d'introduction directe conforme à un premier mode de
35 réalisation de l'invention, et adapté à un rayonnement de la source d'ions ;

la figure 2 est une vue, de face, d'une première variante du porte-échantillons conforme au premier mode de réalisation

de l'invention ;

la figure 3 est une vue de dessus de la première variante du porte-échantillons conforme à l'invention ;

la figure 4 est une vue, de face, d'une seconde variante du
5 porte-échantillons conforme au premier mode de réalisation de l'invention ;

la figure 5 est une vue de dessus de la seconde variante du porte-échantillons conforme à l'invention ;

la figure 6 est une vue schématique, en coupe, de face, du
10 dispositif d'introduction directe conforme à un second mode de réalisation de l'invention, et adapté à un rayonnement du type faisceau de photons arrivant par le bas à travers le corps du porte-échantillons ;

la figure 7 est une vue schématique, en coupe, de face, d'une
15 première variante du dispositif d'introduction directe conforme au second mode de réalisation de l'invention ;

la figure 8 est une vue schématique, en coupe, de face, d'une seconde variante du dispositif d'introduction directe conforme au second mode de réalisation de l'invention ;

20 la figure 9 est une vue schématique, en coupe, de face, du dispositif d'introduction directe conforme à un troisième mode de réalisation de l'invention, et adapté à un rayonnement du type faisceau de photons arrivant par le haut à travers l'enceinte de la source d'ions ;

25 la figure 10 est une vue schématique, de dessus, du manchon de fixation des fibres ;

la figure 11 est une vue schématique, en coupe, de face, d'une première variante du dispositif d'introduction directe conforme au troisième mode de réalisation de l'invention ;

30 la figure 12 est une vue schématique, en coupe, de face, d'une seconde variante du dispositif d'introduction directe conforme au troisième mode de réalisation de l'invention ;

la figure 13 est une vue, de face, du porte-échantillons conforme au second mode de réalisation de l'invention ;

35 la figure 14 est une vue, de face, du porte-échantillons conforme au troisième mode de réalisation de l'invention, et

- 5 -

la figure 15 est une vue schématique d'un porte-échantillons muni d'un support en forme de bille.

Conformément à l'invention, le procédé d'introduction directe automatique d'échantillons 1 solides dans la source d'ions d'un spectromètre de masse, situés dans un porte-échantillons 2 fixé de manière démontable à un support 3 éventuellement isolant, lui-même fixé de manière démontable à une canne d'introduction directe 4 composée d'un tube creux 5 et d'un axe central 6, consiste à réaliser l'introduction des échantillons 1 dans la source d'ions, successivement et sélectivement, grâce à un déplacement relatif en rotation entre le porte-échantillons 2 et le rayonnement 7 du faisceau 8 assurant la désorption par bombardement sur les échantillons 1, déplacement commandé soit manuellement, soit par un automate programmable ou un micro-ordinateur.

Ainsi, une seule opération permet l'introduction successive de plusieurs échantillons 1 à l'aide de la canne 4 dans la source d'ions. La rotation du porte-échantillons 2 assure la présence continue ou quasi-continue d'un échantillon 1 à l'endroit de l'impact des photons, particules neutres ou ions, et permet par conséquent d'obtenir un spectre de masse avec des temps de balayage raisonnables.

Selon une première variante de l'invention, le procédé d'introduction directe automatique consiste à réaliser manuellement ou sous le contrôle de l'automate programmable ou du micro-ordinateur, une rotation séquentielle du porte-échantillons 2 par rapport au tube 5 de la canne d'introduction 4, ainsi que de l'axe central 6 traversant de part en part le tube 5, le rayonnement 7 du faisceau de désorption 8, quant à lui, restant immobile.

L'introduction successive et sélective de plusieurs échantillons 1, identiques ou différents, dans la zone d'impact du rayonnement 7 du faisceau de désorption 8 a lieu d'une façon discontinue ou continue, pendant un intervalle de temps préréglé ou réglable, éventuellement en fonction de la pression mesurée dans la source d'ions, ou du courant total ionique, manuellement ou par un automate programmable ou un micro-ordinateur, tout en maintenant éventuellement la

- 6 -

pression partielle du produit constante dans la source d'ions, par rotation séquentielle du porte-échantillons 2 par rapport au rayonnement 7 du faisceau de désorption 8, et tout en variant éventuellement le temps de désorption ainsi que la
5 température de désorption d'un échantillon 1 à l'autre, en variant l'intensité du rayonnement 7 du faisceau de désorption 8.

Les opérations suivantes ont lieu, manuellement :

- dépôt d'échantillons 1 solides ou en solution,
10 thermiquement stables ou instables, dans le porte-échantillons 2 ;

- élimination du solvant dans le cas d'échantillons 1 en solution ;

- fixation du porte-échantillons 2 sur le support 3
15 situé à l'extrémité libre de la canne d'introduction 4 ;

- introduction de l'extrémité libre de la canne 4 dans la chambre d'ionisation à travers un sas.

D'autre part, les opérations suivantes ont lieu, manuellement ou sous le contrôle de l'automate programmable ou
20 du micro-ordinateur :

- mise en place du premier échantillon 1A dans la zone d'impact du rayonnement 7 du faisceau de désorption 8 ;

- désorption, durant un intervalle de temps dt ;

- éventuellement, interruption du décomptage de
25 l'intervalle de temps dt si le courant ionisant provenant de la désorption n'est pas suffisant, l'opérateur intervenant alors manuellement en augmentant l'intensité du faisceau irradiant et en validant le message de remise en route du comptage de l'intervalle de temps dt ;

30 - rotation du porte-échantillons 2, de manière à soustraire le premier échantillon 1A de la zone d'impact du rayonnement 7 du faisceau de désorption 8, et à mettre simultanément le second échantillon 1B dans la zone d'impact dudit rayonnement 7 ;

35 - poursuite des opérations jusqu'à mise en place du dernier échantillon 1Z dans le champ du rayonnement 7 du faisceau de désorption 8 ;

- désorption du dernier échantillon 1Z durant

- 7 -

l'intervalle de temps dt ;

- soustraction du dernier échantillon 1Z de la zone d'impact du rayonnement 7 du faisceau de désorption 8.

Pour effectuer la rotation du porte-échantillons 2, les étapes suivantes sont effectuées sous le contrôle de l'automate programmable ou du micro-ordinateur ;

- mise en route d'un moteur pas à pas 9, lorsque la désorption de l'échantillon 1A a eu lieu, ledit moteur 9 entraînant séquentiellement en rotation le porte-échantillons 2 par l'intermédiaire d'un axe central 6, qui tourne d'une fraction de tour correspondant à la distance angulaire entre les deux échantillons 1A et 1B ;

- arrêt du moteur 9.

Dans cette variante de l'invention, par conséquent, c'est le porte-échantillons 2 qui est en rotation par rapport au rayonnement 7 du faisceau de désorption 8. Lorsque la désorption d'un premier échantillon 1A a eu lieu dans la chambre d'ionisation, le moteur pas à pas 9 se met en route un court intervalle de temps, de manière à ce que le porte-échantillons 2 tourne suivant l'angle de rotation désiré. Cet angle correspond à l'angle β entre les deux échantillons 1A et 1B devant se succéder dans la zone de désorption. Puis, la désorption du second échantillon 1B a lieu, et ceci se poursuit jusqu'à désorption du dernier échantillon 1Z.

Cette variante du procédé d'introduction directe automatique convient lorsque les échantillons 1 sont soumis à un rayonnement 7 d'un faisceau 8, soit photonique, atomique ou ionique de la source d'ions du spectromètre de masse, le faisceau étant généré par un canon situé à proximité immédiate de la source d'ions, soit de photons générés par une source de lumière 12 telle qu'une lampe ou un laser, et arrivant, soit par le bas à travers le corps du porte-échantillons 2, soit par le haut à travers l'enceinte 13 de la source d'ions.

Selon une seconde variante de l'invention, le procédé d'introduction directe automatique consiste à réaliser, manuellement ou sous le contrôle de l'automate programmable ou du micro-ordinateur, une rotation séquentielle du rayonnement 7 du faisceau de désorption 8 autour de l'axe central d'un

- 8 -

dispositif de sélection 10 dudit rayonnement 7, le porte-échantillons 2 restant, quant à lui, immobile.

L'introduction successive et sélective de plusieurs échantillons 1, identiques ou différents, dans la zone d'impact du rayonnement 7 du faisceau de désorption 8 a lieu d'une manière discontinue ou continue, durant un intervalle de temps préréglé ou réglable, éventuellement en fonction de la pression mesurée dans la source d'ions, ou du courant total ionique, manuellement ou par un automate programmable ou un micro-ordinateur, tout en maintenant éventuellement la pression partielle du produit constante dans la source d'ions, par rotation séquentielle du rayonnement 7 du faisceau de désorption 8 par rapport au porte-échantillons 2, et tout en variant éventuellement le temps de désorption ainsi que la température de désorption d'un échantillon 1 à l'autre, en variant l'intensité du rayonnement 7 du faisceau de désorption 8.

Les opérations suivantes ont lieu manuellement :

- dépôt d'échantillons 1 solides ou en solution, thermiquement stables ou instables, dans le porte-échantillons 2 ;

- élimination du solvant dans le cas d'échantillons 1 en solution ;

- fixation du porte-échantillons 2 sur le support 3 situé à l'extrémité libre de la canne d'introduction 4 ;

- introduction de l'extrémité libre de la canne 4 dans la chambre d'ionisation à travers un sas.

D'autre part, les opérations suivantes ont lieu manuellement ou sous le contrôle de l'automate programmable ou du micro-ordinateur :

- mise en place du premier échantillon 1A dans la zone d'impact du rayonnement 7 du faisceau de désorption 8 ;

- désorption durant un intervalle de temps dt ;

- éventuellement, interruption du décomptage de l'intervalle de temps dt si le courant ionisant provenant de la désorption n'est pas suffisant, l'opérateur intervenant alors manuellement en augmentant l'intensité du faisceau irradiant et en validant le message de remise en route du comptage

- 9 -

de l'intervalle de temps dt ;

- rotation du rayonnement du faisceau 7 de désorption 8 de manière à soustraire le premier échantillon 1A à la zone d'impact dudit rayonnement 7 et à mettre simultanément le
5 second échantillon 1B dans la zone d'impact de ce rayonnement 7 ;

- poursuite des opérations jusqu'à mise en place du dernier échantillon 1Z dans le champ du rayonnement 7 du faisceau de désorption 8 ;

10 - désorption du dernier échantillon 1Z durant l'intervalle de temps dt ;

- soustraction du dernier échantillon 1Z de la zone d'impact du rayonnement 7 du faisceau de désorption 8.

Pour effectuer la rotation du rayonnement 7 du
15 faisceau de désorption 8, les étapes suivantes sont effectuées sous le contrôle de l'automate programmable ou du micro-ordinateur :

- mise en route d'un moteur pas à pas 11 lorsque la désorption de l'échantillon 1A a eu lieu, ledit moteur 11
20 entraînant séquentiellement en rotation le dispositif de sélection 10 du rayonnement 7 du faisceau de désorption 8 qui tourne d'une fraction de tour correspondant à la distance angulaire entre les deux échantillons 1A et 1B ;

- arrêt du moteur 11.

25 Ainsi, dans cette seconde variante de l'invention, le rayonnement 7 du faisceau de désorption 8 est mobile en rotation. Lorsque la désorption du premier échantillon 1A est terminée, le moteur pas à pas 11 s'enclenche durant un court intervalle de temps de telle façon que le dispositif de
30 sélection 10 tourne suivant l'angle de rotation désiré, cet angle correspondant, tout comme dans la première variante du procédé, à l'angle β entre les deux échantillons 1A et 1B devant se succéder dans la zone de désorption. La désorption de l'échantillon 1B s'effectue alors et ainsi de suite jusqu'à
35 désorption du dernier échantillon 1Z.

Cette seconde variante convient lorsque les échantillons 1 sont soumis au rayonnement 7 d'un faisceau 8 de photons généré par la source de lumière 12, et arrivant, soit

- 10 -

par le bas à travers le corps du porte-échantillons 2, soit par le haut à travers l'enceinte 13 de la source d'ions.

Dans les deux variantes du procédé, l'échantillon 1 est chauffé grâce au rayonnement 7 du faisceau de désorption 5 8.

Il est possible de régler l'intensité du faisceau 8, ainsi que le temps de désorption. L'intervalle de temps durant lequel chaque échantillon 1 reste dans la zone de désorption est fonction de la nature des échantillons 1. Il varie de 10 quelques secondes à plusieurs heures.

Quant à la pression partielle de l'échantillon 1 dans la source d'ions, elle peut être maintenue supérieure à une certaine valeur présélectionnée. Cette pression sera, au maximum, de un torr.

15 Pour déposer des échantillons 1 solides dans un porte-échantillons 2 conforme aux différentes variantes de réalisation représentées aux figures, c'est-à-dire muni d'orifices 26 ou d'une rainure 29, les étapes suivantes sont effectuées manuellement :

- 20 - nettoyage du porte-échantillons 2 à l'aide d'un solvant ou par flamme ;
- fixation du porte-échantillons 2 sur une plaque support, les orifices 26 ou la rainure 29 étant orientés vers le haut ;
- 25 - dépôt des échantillons 1 solides ou en solution dans les différents orifices 26 ou dans la rainure 29, avec possibilité de déposer des échantillons 1, différents d'un orifice 26 à l'autre.

Afin d'éliminer le solvant dans le cas d'échantil-
30 lons 1 en solution, thermiquement stables, les étapes suivantes sont effectuées manuellement :

- introduction éventuelle de la plaque support dans une enceinte à vide raccordée à une pompe primaire sur une plaque chauffante se trouvant dans ladite enceinte à vide,
35 jusqu'à élimination du solvant ;
- chauffage de la plaque support ;
- diminution éventuelle de la pression dans l'enceinte à vide contenant le porte-échantillons 2 et la

- 11 -

plaque chauffante, afin d'accélérer l'élimination du solvant.

Pour éliminer le solvant dans le cas d'échantillons 1 en solution, thermiquement instables, les étapes suivantes sont effectuées manuellement :

- 5 - introduction de la plaque support dans une enceinte à vide raccordée à une pompe primaire ;
 - diminution de la pression dans l'enceinte à vide contenant le porte-échantillons 2 jusqu'à élimination du solvant.

- 10. L'invention a également pour objet un dispositif d'introduction directe automatique d'échantillons 1 solides dans la source d'ions d'un spectromètre de masse, situés dans un porte-échantillons 2 fixé de manière démontable à un support 3 éventuellement isolant, lui-même fixé de manière
15 démontable à une canne d'introduction directe 4 composée d'un tube creux 5 et d'un axe central 6.

Dans le cas du porte-échantillons 2 mobile en rotation par rapport au rayonnement 7 du faisceau de désorption 8, l'axe central 6 de la canne d'introduction directe 4 est relié
20 à une extrémité 6', de manière fixe, au support 3, et à l'autre extrémité 6'', de manière connue, à l'intérieur d'une enceinte à vide 14, à l'arbre de transmission du moteur pas à pas 9, l'axe 6 entraînant ainsi séquentiellement en rotation le porte-échantillons 2 (figure 1).

- 25 L'étanchéité de la transmission du mouvement de rotation du moteur pas à pas 9 situé à l'extérieur de l'enceinte à vide 14, au porte-échantillons 2 est assurée par un passage tournant étanche 15. Ce dernier est muni d'un filetage 16 permettant de le fixer à l'enceinte à vide 14 à l'aide
30 d'un écrou 17.

A cet effet, l'enceinte à vide 14 est munie d'un alésage traversé par le filetage 16 du passage tournant étanche 15.

Le pompage de l'enceinte à vide 14 est réalisé lors
35 de l'introduction de la canne 4 dans le spectromètre de masse.

Le moteur 9 entraîne donc en rotation l'axe central 6 qui entraîne lui-même en rotation le support 3 et le porte-échantillons 2, un espace libre 33 étant prévu entre la canne

- 12 -

4 et le support 3. De ce fait, chaque actionnement du moteur 9 a pour effet la rotation du porte-échantillons 2, l'intervalle de temps entre l'actionnement et l'arrêt du moteur 9 étant fonction de l'angle de rotation désiré β du porte-échantillons 2.

Un tel dispositif d'introduction directe conforme au premier mode de réalisation de l'invention (figure 1) est spécifiquement adapté au rayonnement 7 d'un faisceau 8 photonique, atomique ou ionique généré par un canon situé à proximité immédiate de la source d'ions.

Selon une première variante conforme au premier mode de réalisation de l'invention, et comme le montrent les figures 2 et 3, le porte-échantillons 2 est sous forme d'un cylindre présentant à son extrémité libre 2' une section rétrécie en forme de tronc de cône 25, l'angle α du tronc de cône étant compris entre 0° et 80° , ladite section 25 présentant des orifices 26 pouvant contenir chacun un échantillon 1 identique ou différent, et l'extrémité inférieure 2" du porte-échantillons 2 étant munie de deux ergots 27 s'insérant chacun dans une cavité 28 prévue dans le support cylindrique 3 et maintenus en place par un clip.

Selon une seconde variante conforme au premier mode de réalisation de l'invention, et comme le montrent les figures 4 et 5, le porte-échantillons 2 est sous forme d'un cylindre présentant à son extrémité libre 2' une section rétrécie en forme de tronc de cône 25, l'angle α du tronc de cône étant compris entre 0° et 80° , ladite section 25 présentant au moins une rainure 29 pouvant contenir un ou plusieurs échantillons 1 et l'extrémité inférieure 2" du porte-échantillons 2 étant munie de deux ergots 27 s'insérant chacun dans une cavité 28 prévue dans le support cylindrique et maintenus en place par un clip.

Quel que soit le type de porte-échantillons 2 utilisé, il est donc solidaire de son support 3, auquel il est relié de manière démontable. Le type de porte-échantillons 2 utilisé dépend du type d'échantillon 1 à soumettre à une désorption.

Pour opérer la désorption d'échantillons 1

différents, on utilise la première variante du porte-échantillons 2. Par contre, dans le cas d'un échantillon 1, dont la désorption s'effectue très rapidement, on utilisera la seconde variante du porte-échantillons 2.

5 Le porte-échantillons 2 est réalisé avantageusement en acier inoxydable ou en une matière isolante électriquement, les échantillons 1 étant directement chauffés par le faisceau 8.

Dans le cas du porte-échantillons 2 immobile, l'axe
10 central 6 de la canne d'introduction directe 4 est relié à une extrémité 6', de manière fixe au support 3, et à l'autre extrémité 6'', de manière fixe à la partie inférieure de l'enceinte à vide 14.

Selon une caractéristique de l'invention, un guide
15 de transmission d'énergie 18 est prévu entre la source de lumière 12 et le porte-échantillons 2, ce guide pouvant avantageusement être sous forme de fibres optiques. Ainsi, les échantillons 1 pourront être soumis à un rayonnement 7 d'un faisceau 8 de photons, les fibres optiques 18 transportant les
20 photons de la source de lumière 12 vers les échantillons 1, et ceci, que la canne 4 soit mobile en rotation ou que le rayonnement 7 du faisceau de photons 8 soit mobile en rotation.

Lorsque les photons générés par la source de lumière 12 arrivent par le bas à travers le corps du porte-
25 échantillons 2, l'axe central 6 de la canne d'introduction directe 4 est traversé de part en part par une ou plusieurs fibres optiques 18 (voir second mode de réalisation de l'invention, figure 6).

Les fibres optiques 18 sont isolées les unes des
30 autres en étant noyées dans un milieu isolant, par exemple du verre ou une résine. L'étanchéité nécessaire entre la canne d'introduction directe 4 et les fibres optiques 18 est réalisée grâce à un milieu isolant, par exemple une résine, ou des raccord-unions.

35 Par contre, lorsque les photons générés par la source de lumière 12 arrivent par le haut, à travers l'enceinte 13 de la source d'ions, un manchon cylindrique 19 de fixation d'une ou plusieurs fibres optiques 18 est prévu à

- 14 -

l'intérieur de la source d'ions à proximité immédiate des échantillons 1, l'une des extrémités de chaque fibre 18 étant noyée ou incorporée dans le manchon 19 de manière radiale, convergeant ainsi concentriquement vers l'axe central dudit manchon 19, colinéaire à l'axe central 20 de la canne 4, l'autre extrémité de chaque fibre optique 18 étant souple et étant reliée à la source de lumière 12 grâce à une fenêtre optique ou une bride 21 (voir troisième mode de réalisation de l'invention, figure 10).

10 Le manchon cylindrique 19 pourra être avantageusement en céramique ou en résine.

Ainsi, différentes variantes de réalisation sont possibles et vont être décrites successivement.

Dans le cas du porte-échantillons 2 mobile en rotation par rapport au tube 5 de la canne d'introduction directe 4, un obturateur fixe 22, à fente unique 23, est disposé entre les fibres optiques 18 reliant la source de lumière 12 à chaque échantillon 1, de manière à ne permettre la transmission de photons qu'à travers la seule fibre 18A
15 située juste face à la fente 23 de l'obturateur 22, l'axe central de l'obturateur 22 étant colinéaire à l'axe central 20 de la canne 4.

Cette variante de réalisation est adaptable, aussi bien pour le second mode de réalisation, lorsque le rayonnement 7 du faisceau de photons 8 arrive par le bas à travers le corps du porte-échantillons 2, que pour le troisième mode de réalisation, lorsqu'il arrive par le haut, à travers l'enceinte 13 de la source d'ions.

Dans le premier cas, représenté figure 6, l'extrémité 6" de l'axe central 6 de la canne 4 est relié à l'arbre de transmission du moteur pas à pas 9 par l'intermédiaire de roues dentées 34. L'obturateur 22 est fixé de manière connue sur un support 35 juste en dessous de la canne 4, de manière à ce que le rayonnement 7 du faisceau de photons 8 issu de la source de lumière 12 soit situé en face de la fente 23 de l'obturateur 22, elle-même située juste en face d'une fibre optique 18 située dans l'axe central 6 de la canne d'introduction directe 4, le nombre de fibres 18 situées dans l'axe
30 35

- 15 -

central 6 de la canne 4 devant être identique au nombre d'échantillons et disposées concentriquement de façon exactement identique à la disposition des échantillons 1. Ainsi, les photons sont dirigés grâce à différentes fibres optiques, de la source de lumière 12 à l'échantillon 1, le passage d'un échantillon 1 à l'autre étant assuré par rotation de l'axe central 6 de la canne 4.

Dans le second cas, représenté figure 9, un montage identique est effectué à proximité de la source d'ions. L'axe central 6 de la canne 4 est toujours actionné en rotation par le moteur pas à pas 9, mais n'est plus impérativement traversé par des fibres optiques 18. Par contre, une fibre optique 18 traverse l'enceinte 13 de la source d'ions par une fenêtre optique ou une bride 21 et est incorporée dans le manchon 19. La fibre optique 18 pourra être avantageusement combinée avec une lentille ayant pour effet de faire converger la lumière en un point précis (focalisation). Les photons sont donc dirigés grâce à cette fibre optique 18 de la source de lumière 12 à l'échantillon 1, le passage d'un échantillon 1 à l'autre étant assuré par rotation de l'axe central 6 de la canne 4.

Dans le cas du rayonnement 7 du faisceau de désorption 8 mobile en rotation autour de l'axe central du dispositif de sélection 10, et selon une première variante de réalisation, le dispositif de sélection 10 consiste en un obturateur 22', mobile en rotation autour de son axe central, colinéaire à l'axe central 20 de la canne 4 grâce au moteur pas à pas 11, et disposé entre les fibres optiques 18 reliant la source de lumière 12 à chaque échantillon 1, de manière à ne permettre la transmission de photons qu'à travers la seule fibre optique 18A située juste face à la fente 23' de l'obturateur 22'.

Cette variante de réalisation est également adaptable aussi bien pour un rayonnement 7 arrivant par le haut que par le bas.

Lorsqu'il arrive par le bas (figure 7), l'extrémité 6" de l'axe central 6 de la canne 4 est reliée de manière fixe, par exemple par soudage, à la partie inférieure de l'enceinte à vide 14. Le moteur pas à pas 11 entraîne en

- 16 -

rotation, par l'intermédiaire d'une ou plusieurs roues dentées 34', l'obturateur 22' monté de manière connue sur roulements dans un support 35' de manière à ce que le rayonnement 7 du faisceau de photons 8 d'une fibre optique 18 soit toujours
5 situé juste en face de la fente 23' de l'obturateur 22', elle-même située juste en face d'une fibre optique 18 de l'axe central 6.

Lorsque le rayonnement arrive par le haut (figure 11) un montage exactement identique est réalisé à proximité de
10 la source d'ions, à l'intérieur d'un support 35' fixé de manière connue (à l'aide de vis, écrous ou boulons) à l'enceinte 13 de la source d'ions. Bien entendu, l'axe central 6 de la canne 4 ne sera pas forcément traversé par des fibres optiques 18.

15 Selon une seconde variante de réalisation, le dispositif de sélection 10 consiste en une fibre optique supplémentaire 180 mobile en rotation autour d'un axe central colinéaire à l'axe central 20 de la canne d'introduction directe 4 et disposée entre les fibres optiques 18 reliant la source de
20 lumière 12 à chaque échantillon 1, de manière à ne permettre la transmission de photons qu'à travers la seule fibre 18A située juste face à la fibre optique supplémentaire 180.

La fibre optique supplémentaire 180 est fixée grâce à un raccord-joint sur un disque 24 relié de manière connue à
25 l'arbre de transmission du moteur pas à pas 11, l'extrémité inférieure de la fibre optique supplémentaire 180 étant reliée à la source de lumière 12 par l'intermédiaire d'une fibre optique souple 18.

Le disque 24 est avantageusement sous forme d'une
30 roue dentée montée sur roulements à l'intérieur d'un support 35" et reliée par l'intermédiaire d'une ou plusieurs roues dentées 34" à l'arbre de transmission du moteur pas à pas 11. La fibre optique 180 peut être surmontée par un obturateur 22" fixé au disque 24 et muni d'une fente 23" située juste
35 au-dessus de la fibre optique 180, de manière à éclairer uniquement une fibre optique 18 située dans l'axe central 6 de la canne 4. Ainsi, les photons sont dirigés grâce aux fibres optiques 18 et 180 de la source de lumière 12 à l'échantillon

1, le passage d'un échantillon 1 à l'autre étant assuré par rotation du disque 24.

Que le rayonnement arrive par le bas (figure 8) ou par le haut (figure 12), le montage sera identique, le support 5 35" étant monté soit sous la canne 4, soit à proximité de la source d'ions.

Les porte-échantillons 2 adaptés à la transmission d'énergie par photons à travers les fibres optiques 18 peuvent être de différentes structures.

10 Selon une première variante représentée figure 13, le porte-échantillons 2 est sous forme d'un cylindre dont l'extrémité supérieure 2' présente des orifices 26 éventuellement munis chacun d'un support 30 pouvant contenir un échantillon 1 identique ou différent, l'extrémité inférieure 2" du 15 porte-échantillons 2 étant munie de deux ergots 27 s'insérant chacun dans une cavité 28 prévue dans le support cylindrique 3 et maintenus en place par un clip. Cette variante convient lorsque la source de lumière 12 arrive par le haut à travers l'enceinte 13 de la source d'ions (figure 9, 11, 12 et 14).

20 Bien entendu, le porte-échantillon pourra, de la même manière que dans le premier mode de réalisation, présenter une rainure 29 au lieu des orifices 26. Il sera alors sous la forme d'un cylindre dont l'extrémité supérieure 2' présente une rainure 29 éventuellement munie d'un support 31 pouvant 25 contenir un ou plusieurs échantillons 1, l'extrémité inférieure 2" du porte-échantillons 2 étant munie de deux ergots 27 s'insérant chacun dans une cavité 28 prévue dans le support cylindrique 3 et maintenus en place par un clip.

Selon une seconde variante représentée figure 14, le 30 porte-échantillon 2 est identique à celui conforme à la première variante, muni d'orifices 26 ou d'une rainure 29, mais chaque échantillon 1 étant en plus relié à l'extrémité inférieure 2" du porte-échantillons 2 par une fibre optique 181. Ainsi les photons traversent, dans le cas où le rayonne- 35 ment 7 du faisceau de photons 8 arrive par le bas, le corps du porte-échantillon 2 et atteignent l'échantillon 1 lui-même (figures 6, 7, 8 et 13).

Chaque support 30 ou 31 absorbe la lumière par

contact des photons avec lui-même. Ainsi, l'énergie lumineuse est transformée en énergie calorifique. Les supports 30 ou 31 seront avantageusement en verre, acier inoxydable ou or.

Selon une dernière caractéristique de l'invention, 5 le support 30 ou 31 pourra être sous forme d'une bille présentant un perçage 32 pouvant contenir l'échantillon 1 (figure 15), le porte-échantillons étant alors en deux parties 2A, 2B maintenues entre elles par un moyen de fixation quelconque (vis, écrous ...).

10 Enfin, l'automate programmable ou le micro-ordinateur contrôle également l'affichage des valeurs numériques mesurées, l'impression par imprimante, ainsi que les dispositifs d'alarme et de sécurité.

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux 15 modes de réalisation décrits et représentés aux dessins annexés. Des modifications restent possibles, notamment du point de vue de la constitution des divers éléments, ou par substitution d'équivalents techniques, sans sortir pour autant du domaine de protection de l'invention.

- R E V E N D I C A T I O N S -

1. Procédé d'introduction directe automatique
d'échantillons (1) solides ou liquides dans la source d'ions
d'un spectromètre de masse, situés dans un porte-échantillons
5 (2) fixé de manière démontable à un support (3) éventuellement
isolant, lui-même fixé de manière démontable et étanche à une
canne d'introduction directe (4) composée d'un tube creux (5)
et d'un axe central (6), caractérisé en ce qu'il consiste à
réaliser l'introduction des échantillons (1) dans la source
10 d'ions successivement et sélectivement grâce à un déplacement
relatif en rotation entre le porte-échantillons (2) et le
rayonnement (7) du faisceau (8) assurant désorption par
bombardement sur les échantillons (1), déplacement commandé
soit manuellement, soit par un automate programmable ou un
15 micro-ordinateur.

2. Procédé d'introduction selon la revendication 1,
caractérisé en ce qu'il consiste à réaliser manuellement ou
sous le contrôle de l'automate programmable ou du micro-
ordinateur, une rotation séquentielle du porte-échantillons
20 (2) par rapport au tube (5) de la canne d'introduction direc-
te (4), ainsi que de l'axe central (6) traversant de part en
part le tube (5), le rayonnement (7) du faisceau de désorption
(8), quant à lui, restant immobile.

3. Procédé d'introduction selon l'une quelconque des
25 revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'il consiste à
réaliser l'introduction successive et sélective, d'une façon
discontinue ou continue, pendant un intervalle de temps
prérégulé ou réglable, éventuellement en fonction de la pres-
sion mesurée dans la source d'ions ou du courant total
30 ionique, manuellement ou par un automate programmable ou un
micro-ordinateur, de plusieurs échantillons (1), identiques ou
différents, dans la zone d'impact du rayonnement (7) du
faisceau de désorption (8), tout en maintenant éventuellement
la pression partielle du produit constante dans la source
35 d'ions, par rotation séquentielle du porte-échantillons (2)
par rapport au rayonnement (7) du faisceau de désorption (8),
et tout en variant éventuellement le temps de désorption ainsi
que la température de désorption d'un échantillon (1) à

- 20 -

l'autre, en variant l'intensité du rayonnement (7) du faisceau de désorption (8).

4. Procédé d'introduction selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'il consiste à réaliser les opérations
5 suivantes manuellement ou sous le contrôle de l'automate programmable ou du micro-ordinateur :

- dépôt d'échantillons (1) solides ou en solution, thermiquement stables ou instables, dans le porte-échantillons (2) ;
- 10 - élimination du solvant dans le cas d'échantillons (1) en solution ;
- fixation du porte-échantillons (2) sur le support (3) situé à l'extrémité libre de la canne d'introduction (4) ;
- introduction de l'extrémité libre de la canne (4)
15 dans la chambre d'ionisation à travers un sas ;
- mise en place du premier échantillon (1A) dans la zone d'impact du rayonnement (7) du faisceau de désorption (8) ;
- désorption, durant un intervalle de temps (dt) ;
- 20 - éventuellement, interruption du décompte de l'intervalle de temps (dt) si le courant ionisant provenant de la désorption n'est pas suffisant, l'opérateur intervenant alors manuellement en augmentant l'intensité du faisceau irradiant et en validant le message de remise en route du comptage
25 de l'intervalle de temps (dt) ;
- rotation du porte-échantillons (2) de manière à soustraire le premier échantillon (1A) de la zone d'impact du rayonnement (7) du faisceau de désorption (8) et à mettre simultanément le second échantillon (1B) dans la zone d'impact
30 dudit rayonnement (7) ;
- poursuite des opérations jusqu'à mise en place du dernier échantillon (1Z) dans le champ du rayonnement (7) du faisceau de désorption (8) ;
- désorption du dernier échantillon (1Z) durant
35 l'intervalle de temps (dt) ;
- soustraction du dernier échantillon (1Z) de la zone d'impact du rayonnement (7) du faisceau de désorption (8).

5. Procédé d'introduction selon la revendication 4, caractérisé en ce que, pour effectuer la rotation du porte-échantillons (2), les étapes suivantes sont effectuées sous le contrôle de l'automate programmable ou du micro-ordinateur :

- 5 - mise en route d'un moteur pas à pas (9), lorsque la désorption de l'échantillon (1A) a eu lieu, ledit moteur (9) entraînant séquentiellement en rotation le porte-échantillons (2) par l'intermédiaire d'un axe central (6) qui tourne d'une fraction de tour correspondant à la distance
10 angulaire entre les deux échantillons (1A) et (1B) ;
 - arrêt du moteur (9).

6. Procédé d'introduction selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste à réaliser manuellement ou sous le contrôle de l'automate programmable ou du micro-
15 ordinateur, une rotation séquentielle du rayonnement (7) du faisceau de désorption (8) autour de l'axe central d'un dispositif de sélection (10) dudit rayonnement (7), le porte-échantillons (2) restant, quant à lui, immobile.

7. Procédé d'introduction selon l'une quelconque des
20 revendications 1 et 6, caractérisé en ce qu'il consiste à réaliser l'introduction successive et sélective, d'une façon discontinue ou continue, pendant un intervalle de temps pré-réglé ou réglable, éventuellement en fonction de la pression mesurée dans la source d'ions ou du courant total ionique,
25 manuellement ou par un automate programmable ou un micro-ordinateur, de plusieurs échantillons (1), identiques ou différents, dans la zone d'impact du rayonnement (7) du faisceau de désorption (8), tout en maintenant éventuellement la pression partielle du produit constante dans la source
30 d'ions, par rotation séquentielle du rayonnement (7) du faisceau de désorption (8) par rapport au porte-échantillons (2), et tout en variant éventuellement le temps de désorption ainsi que la température de désorption d'un échantillon (1) à l'autre, en variant l'intensité du rayonnement (7) du faisceau
35 de désorption (8).

8. Procédé d'introduction selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il consiste à réaliser les opérations
 manuellement sous le contrôle de l'automate

- 21 -

5. Procédé d'introduction selon la revendication 4, caractérisé en ce que, pour effectuer la rotation du porte-échantillons (2), les étapes suivantes sont effectuées sous le contrôle de l'automate programmable ou du micro-ordinateur :

- 5 - mise en route d'un moteur pas à pas (9), lorsque la désorption de l'échantillon (1A) a eu lieu, ledit moteur (9) entraînant séquentiellement en rotation le porte-échantillons (2) par l'intermédiaire d'un axe central (6) qui tourne d'une fraction de tour correspondant à la distance
10 angulaire entre les deux échantillons (1A) et (1B) ;
 - arrêt du moteur (9).

6. Procédé d'introduction selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste à réaliser manuellement ou sous le contrôle de l'automate programmable ou du micro-
15 ordinateur, une rotation séquentielle du rayonnement (7) du faisceau de désorption (8) autour de l'axe central d'un dispositif de sélection (10) dudit rayonnement (7), le porte-échantillons (2) restant, quant à lui, immobile.

7. Procédé d'introduction selon l'une quelconque des
20 revendications 1 et 6, caractérisé en ce qu'il consiste à réaliser l'introduction successive et sélective, d'une façon discontinue ou continue, pendant un intervalle de temps pré-réglé ou réglable, éventuellement en fonction de la pression mesurée dans la source d'ions ou du courant total ionique,
25 manuellement ou par un automate programmable ou un micro-ordinateur, de plusieurs échantillons (1), identiques ou différents, dans la zone d'impact du rayonnement (7) du faisceau de désorption (8), tout en maintenant éventuellement la pression partielle du produit constante dans la source
30 d'ions, par rotation séquentielle du rayonnement (7) du faisceau de désorption (8) par rapport au porte-échantillons (2), et tout en variant éventuellement le temps de désorption ainsi que la température de désorption d'un échantillon (1) à l'autre, en variant l'intensité du rayonnement (7) du faisceau
35 de désorption (8).

8. Procédé d'introduction selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il consiste à réaliser les opérations suivantes manuellement sous le contrôle de l'automate



- 22 -

programmable ou du micro-ordinateur :

- dépôt d'échantillons (1) solides ou en solution, thermiquement stables ou instables, dans le porte-échantillons (2) ;
- 5 - élimination du solvant dans le cas d'échantillons (1) en solution ;
 - fixation du porte-échantillons (2) sur le support (3) situé à l'extrémité libre de la canne d'introduction (4) ;
 - introduction de l'extrémité libre de la canne (4)
- 10 dans la chambre d'ionisation à travers un sas ;
 - mise en place du premier échantillon (1) dans la zone d'impact du rayonnement (7) du faisceau de désorption (8) ;
 - désorption durant un intervalle de temps (dt) ;
- 15 - éventuellement, interruption du décompte de l'intervalle de temps (dt) si le courant ionisant provenant de la désorption n'est pas suffisant, l'opérateur intervenant alors manuellement en augmentant l'intensité du faisceau irradiant et en validant le message de remise en route du comptage
- 20 de l'intervalle de temps (dt) ;
 - rotation du rayonnement (7) du faisceau de désorption (8) de manière à soustraire le premier échantillon (1A) à la zone d'impact dudit rayonnement (7) et à mettre simultanément le second échantillon (1B) dans la zone d'impact de ce
- 25 rayonnement (7) ;
 - poursuite des opérations jusqu'à mise en place du dernier échantillon (1Z) dans le champ du rayonnement (7) du faisceau de désorption (8) ;
 - désorption du dernier échantillon (1Z) durant
- 30 l'intervalle de temps (dt) ;
 - soustraction du dernier échantillon (1Z) de la zone d'impact du rayonnement (7) du faisceau de désorption (8).
- 9. Procédé d'introduction selon la revendication 8,
- 35 caractérisé en ce que pour effectuer la rotation du rayonnement (7) du faisceau de désorption (8), les étapes suivantes sont effectuées sous le contrôle de l'automate programmable ou du micro-ordinateur :

- 23 -

- mise en route d'un moteur pas à pas (11) lorsque la désorption de l'échantillon (1A) a eu lieu, ledit moteur (11) entraînant séquentiellement en rotation le dispositif de sélection (10) du rayonnement (7) du faisceau de désorption (8) qui tourne d'une fraction de tour correspondant à la distance angulaire entre les deux échantillons (1A) et (1B) ;

- arrêt du moteur (11).

10. Procédé d'introduction selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les échantillons (1) sont soumis à un rayonnement (7) de faisceau (8) du type photonique, atomique ou ionique, le faisceau étant généré par un canon situé à proximité immédiate de la source d'ions du spectromètre de masse.

11. Procédé d'introduction selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que les échantillons (1) sont soumis à un rayonnement (7) de faisceau (8) du type faisceau de photons, généré par une source de lumière (12) telle qu'une lampe ou un laser, et arrivant par le bas à travers le corps du porte-échantillons (2).

12. Procédé d'introduction selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que les échantillons (1) sont soumis à un rayonnement (7) de faisceau (8) du type faisceau de photons, généré par une source de lumière (12) telle qu'une lampe ou un laser, et arrivant par le haut à travers l'enceinte (13) de la source d'ions.

13. Dispositif d'introduction directe automatique d'échantillons (1) solides dans la source d'ions d'un spectromètre de masse, situés dans un porte-échantillons (2) fixé de manière démontable à un support (3) éventuellement isolant, lui-même fixé de manière démontable à une canne d'introduction directe (4) composée d'un tube creux (5) et d'un axe central (6), pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 et 10 à 12, caractérisé en ce que l'axe central (6) de la canne d'introduction directe (4) est relié à une extrémité (6'), de manière fixe, au support (3), et à l'autre extrémité (6''), de manière connue à l'intérieur d'une enceinte à vide (14), à l'arbre de transmission du moteur pas à pas (9), l'axe (6) entraînant ainsi

séquentiellement en rotation le porte-échantillons (2).

14. Dispositif d'introduction selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'étanchéité de la transmission du mouvement de rotation du moteur pas à pas (9) situé à l'extérieur de l'enceinte à vide (14) au porte-échantillons (2) est assurée par un passage tournant étanche (15).

15. Dispositif d'introduction directe automatique d'échantillons (1) solides dans la source d'ions d'un spectromètre de masse, situés dans un porte-échantillons (2) fixé de manière démontable à un support (3) éventuellement isolant, lui-même fixé de manière démontable à une canne d'introduction directe (4) composée d'un tube creux (5) et d'un axe central (6), selon l'une quelconque des revendications 1, 6 à 9, 11 et 12, caractérisé en ce que l'axe central (6) de la canne d'introduction directe (4) est relié à une extrémité (6'), de manière fixe au support (3), et à l'autre extrémité (6'') de manière fixe à la partie inférieure de l'enceinte à vide (14).

16. Dispositif d'introduction selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, caractérisé en ce qu'un guide de transmission d'énergie (18) est prévu entre la source de lumière (12) et le porte-échantillons (2).

17. Dispositif d'introduction selon la revendication 16, caractérisé en ce que le guide de transmission d'énergie (18) est sous forme de fibres optiques.

18. Dispositif d'introduction selon l'une quelconque des revendications 13 à 17, pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 et 11, caractérisé en ce que l'axe central (6) de la canne d'introduction directe (4) est traversé de part en part par une ou plusieurs fibres optiques (18).

19. Dispositif d'introduction selon l'une quelconque des revendications 13 à 17, pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 et 12, caractérisé en ce qu'un manchon cylindrique (19) de fixation d'une ou plusieurs fibres optiques (18) est prévu à l'intérieur de la source d'ions à proximité immédiate des échantillons (1), l'une des extrémités de chaque fibre optique (18) étant incorporée dans le manchon (19) de manière radiale,

convergeant ainsi concentriquement vers l'axe central dudit manchon (19), colinéaire à l'axe central (20) de la canne (4), l'autre extrémité de chaque fibre optique (18) étant souple et étant reliée à la source de lumière (12) grâce à une fenêtre
5 optique ou une bride (21).

20. Dispositif d'introduction selon l'une quelconque des revendications 13, 14 et 16 à 19, pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, 11 et 12, caractérisé en ce qu'un obturateur fixe (22), à fente
10 unique (23), est disposé entre les fibres optiques (18) reliant la source de lumière (12) à chaque échantillon (1), de manière à ne permettre la transmission de photons qu'à travers la seule fibre (18A) située juste face à la fente (23) de l'obturateur (22), l'axe central de l'obturateur (22) étant
15 colinéaire à l'axe central (20) de la canne (4).

21. Dispositif d'introduction selon l'une quelconque des revendications 15 à 19, pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1, 6 à 9, 11 et 12, caractérisé en ce que le dispositif de sélection (10) consiste
20 en un obturateur (22') mobile en rotation autour de son axe central, colinéaire à l'axe central (20) de la canne (4), grâce au moteur pas à pas (11), et disposé entre les fibres optiques (18) reliant la source de lumière (12) à chaque échantillon (1), de manière à ne permettre la transmission de
25 photons qu'à travers la seule fibre optique (18A) située juste face à la fente (23') de l'obturateur (22').

22. Dispositif d'introduction selon l'une quelconque des revendications 15 à 19, pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1, 6 à 9, 11 et 12, caractérisé en ce que le dispositif de sélection (10) consiste
30 en une fibre optique supplémentaire (180) mobile en rotation autour d'un axe central colinéaire à l'axe central (20) de la canne d'introduction directe (4) et disposée entre les fibres optiques (18) reliant la source de lumière (12) à chaque
35 échantillon (1), de manière à ne permettre la transmission de photons qu'à travers la seule fibre (18A) située juste face à la fibre optique supplémentaire (180).

23. Dispositif d'introduction selon la revendication 22, caractérisé en ce que la fibre optique supplémentaire (180) est fixée grâce à un raccord-union sur un disque (24) relié de manière connue à l'arbre de transmission du moteur pas à pas (11), l'extrémité inférieure de la fibre optique supplémentaire (180) étant reliée à la source de lumière (12) par l'intermédiaire d'une fibre optique souple (18).

24. Dispositif d'introduction selon l'une quelconque des revendications 13 et 14, pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 et 10, caractérisé en ce que le porte-échantillons (2) est sous forme d'un cylindre présentant à son extrémité libre (2') une section rétrécie en forme de tronc de cône (25), l'angle (α) du tronc de cône étant compris entre 0° et 80°, ladite section (25) présentant des orifices (26) pouvant contenir chacun un échantillon (1) identique ou différent, et l'extrémité inférieure (2'') du porte-échantillons (2) étant munie de deux ergots (27) s'insérant chacun dans une cavité (28) prévue dans le support cylindrique (3) et maintenus en place par un clip.

25. Dispositif d'introduction selon l'une quelconque des revendications 13 et 14, pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 et 10, caractérisé en ce que le porte-échantillons (2) est sous forme d'un cylindre présentant à son extrémité libre (2') une section rétrécie en forme de tronc de cône (25), l'angle (α) du tronc de cône étant compris entre 0° et 80°, ladite section (25) présentant au moins une rainure (29) pouvant contenir un ou plusieurs échantillons (1) et l'extrémité inférieure (2'') du porte-échantillons (2) étant munie de deux ergots (27) s'insérant chacun dans une cavité (28) prévue dans le support cylindrique (3) et maintenus en place par un clip.

26. Dispositif d'introduction selon l'une quelconque des revendications 13 à 23, pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 et 12, caractérisé en ce que le porte-échantillons (2) est sous forme d'un cylindre dont l'extrémité supérieure (2') présente des orifices (26) éventuellement munis chacun d'un support (30) pouvant contenir un échantillon (1) identique ou différent.

l'extrémité inférieure (2") du porte-échantillons (2) étant munie de deux ergots (27) s'insérant chacun dans une cavité (28) prévue dans le support cylindrique (3) et maintenus en place par un clip.

5 27. Dispositif d'introduction selon l'une quelconque des revendications 13 à 23, pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 et 12, caractérisé en ce que le porte-échantillons (2) est sous la forme d'un cylindre dont l'extrémité supérieure (2') présente
10 une rainure (29) éventuellement munie d'un support (31) pouvant contenir un ou plusieurs échantillons (1), l'extrémité inférieure (2") du porte-échantillons (2) étant munie de deux ergots (27) s'insérant chacun dans une cavité (28) prévue dans le support cylindrique (3) et maintenus en place par un clip.

15 28. Dispositif d'introduction selon l'une quelconque des revendications 13 à 23, pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 et 11, caractérisé en ce que le porte-échantillons (2) est sous forme d'un cylindre dont l'extrémité supérieure (2') présente des
20 orifices (26) éventuellement munis chacun d'un support (30) pouvant contenir un échantillon (1) identique ou différent, chaque échantillon (1) étant relié à l'extrémité inférieure (2") du porte-échantillons (2) par une fibre optique (181), l'extrémité inférieure (2") du porte-échantillons (2) étant
25 munie de deux ergots (27) s'insérant chacun dans une cavité (28) prévue dans le support cylindrique (3) et maintenus en place par un clip.

 29. Dispositif d'introduction selon l'une quelconque des revendications 13 à 23, pour la mise en oeuvre du procédé
30 selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 et 11, caractérisé en ce que le porte-échantillons (2) est sous la forme d'un cylindre dont l'extrémité supérieure (2') présente une rainure (29) éventuellement munie d'un support (31) pouvant contenir un ou plusieurs échantillons (1), chaque
35 échantillon (1) étant relié à l'extrémité inférieure (2") du porte-échantillons (2) par une fibre optique (181), l'extrémité inférieure (2") du porte-échantillons (2) étant munie de deux ergots (27) s'insérant chacun dans une cavité (28) prévue

2597260

- 28 -

dans le support cylindrique (3) et maintenus en place par un clip.

30. Dispositif d'introduction selon l'une quelconque des revendications 26 et 28, caractérisé en ce que chaque support (30) est sous la forme d'une bille présentant un perçage (32) pouvant contenir l'échantillon (1).

Fig.1

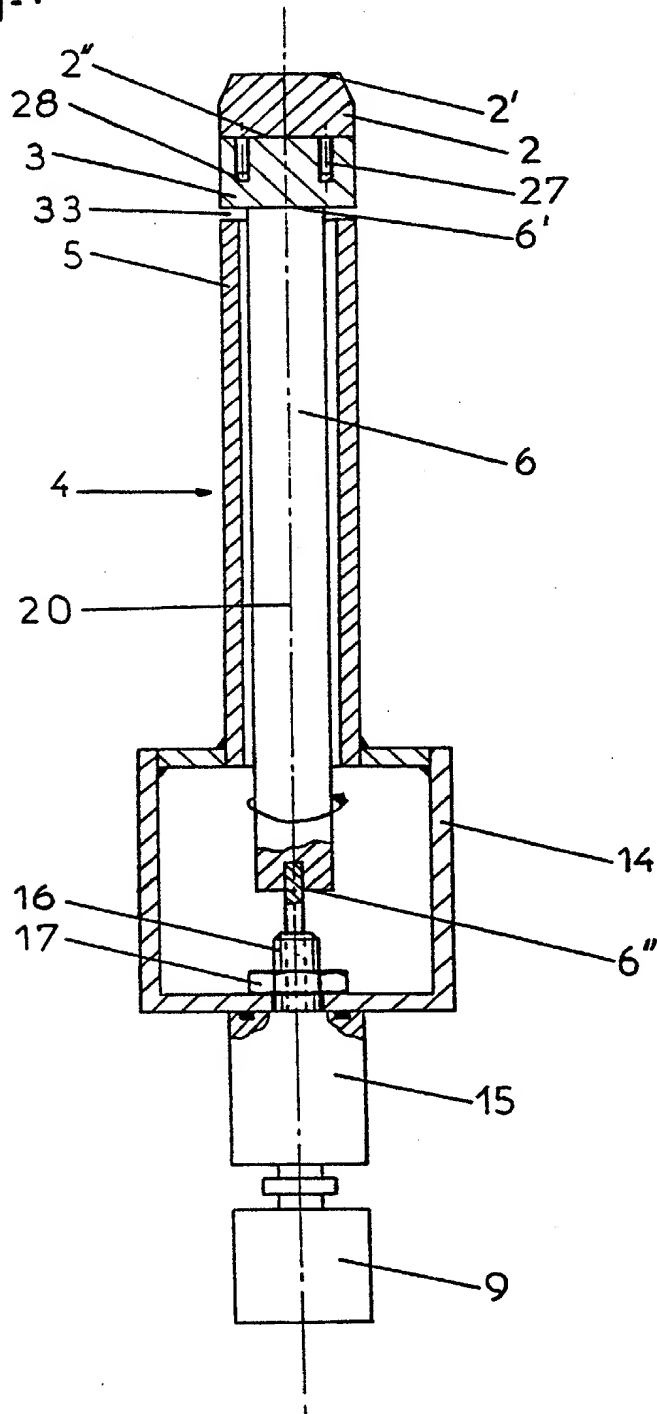


Fig. 2

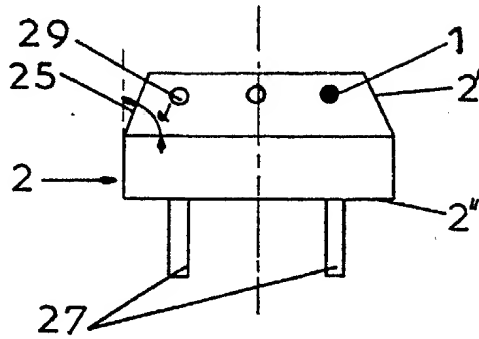


Fig. 3

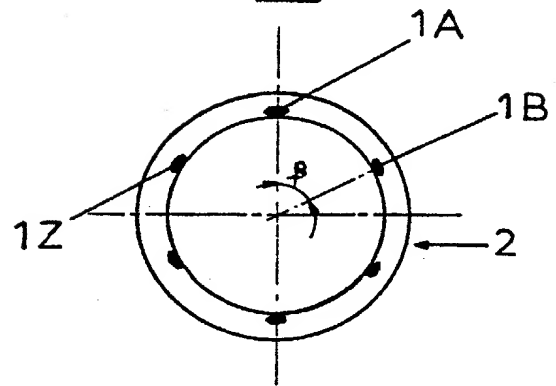


Fig. 4

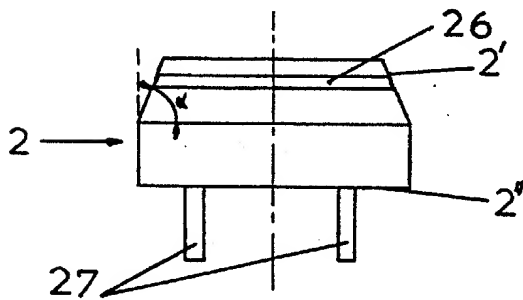


Fig. 5

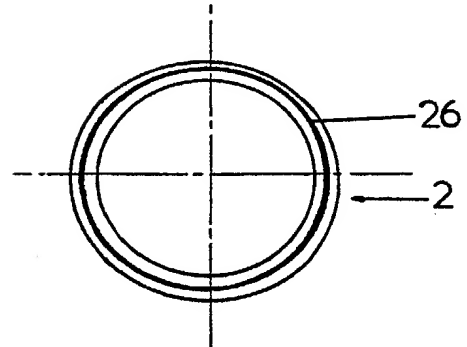


Fig. 13

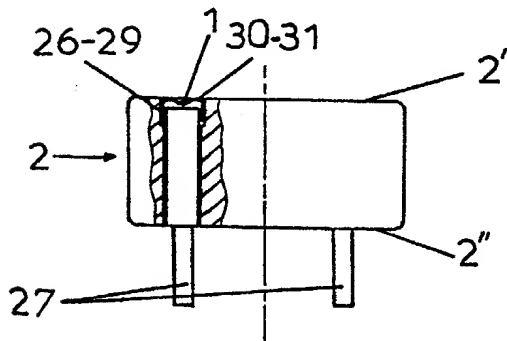


Fig. 14

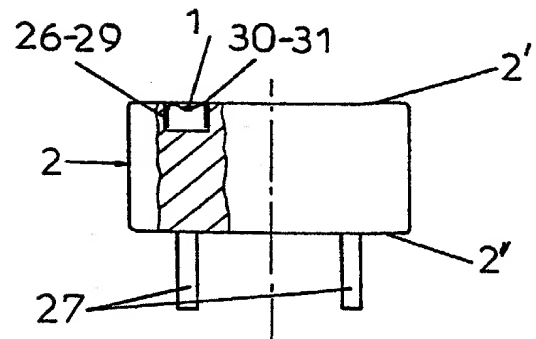


Fig. 6

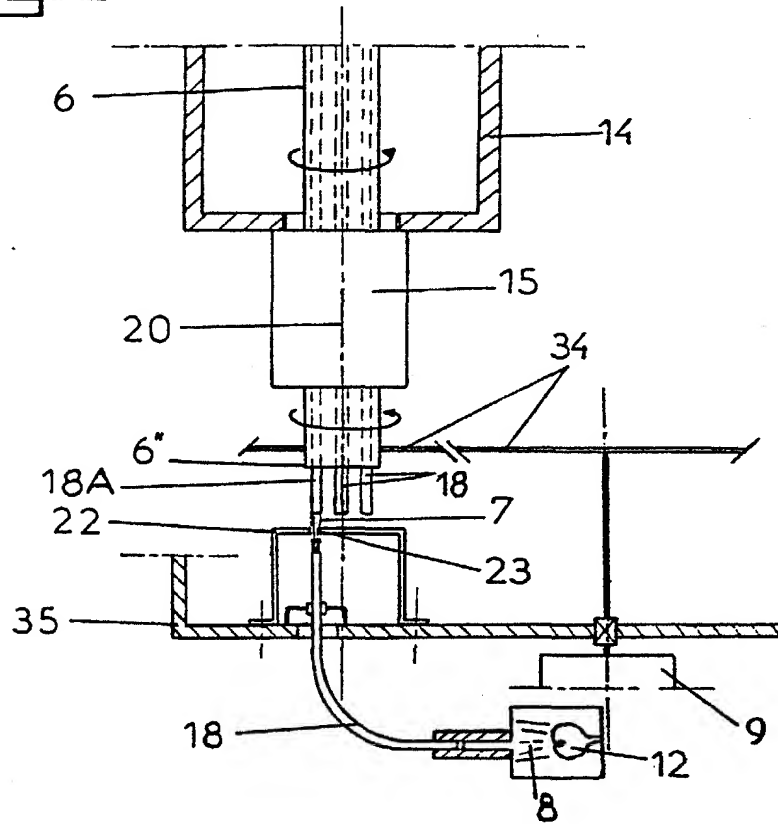


Fig. 7

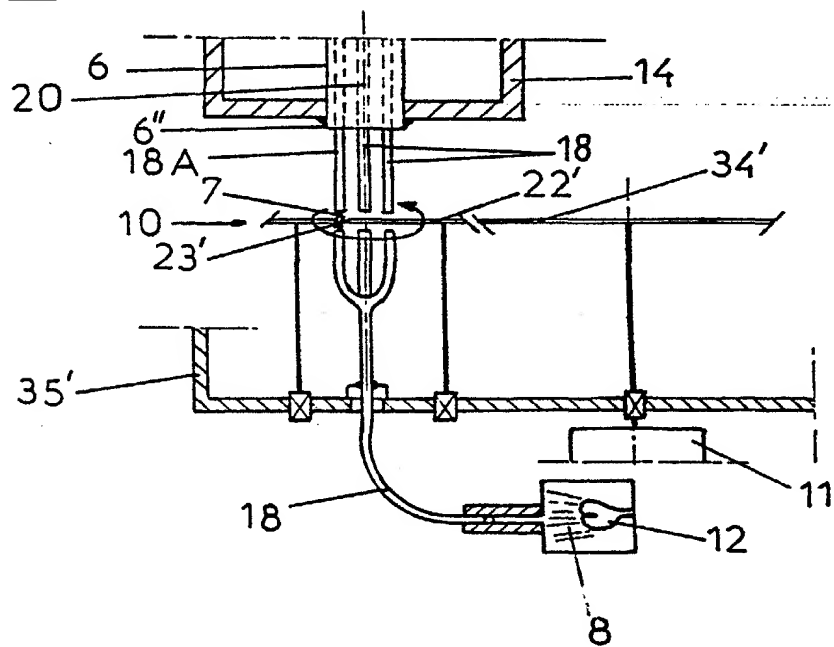


Fig. 8

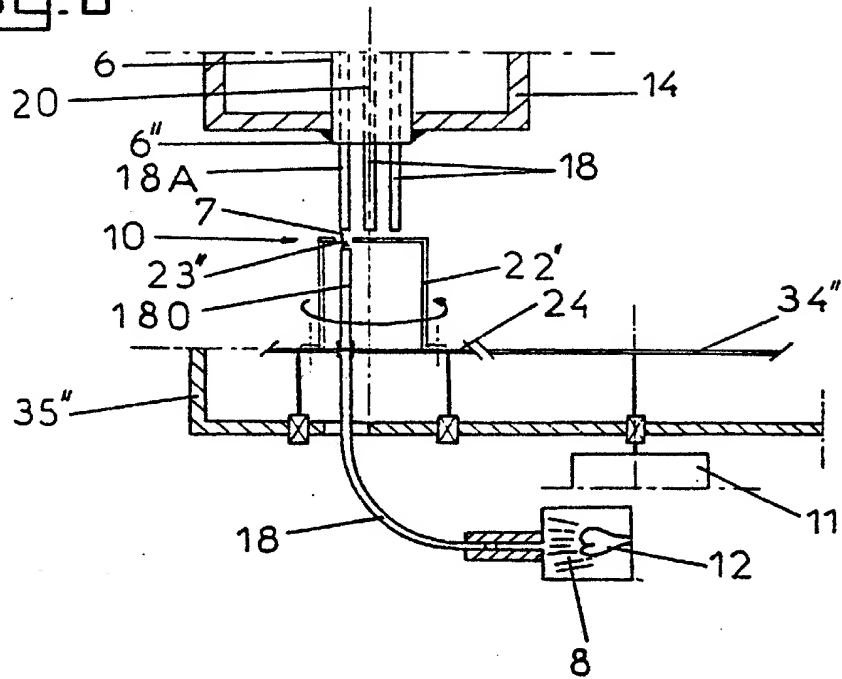


Fig. 9

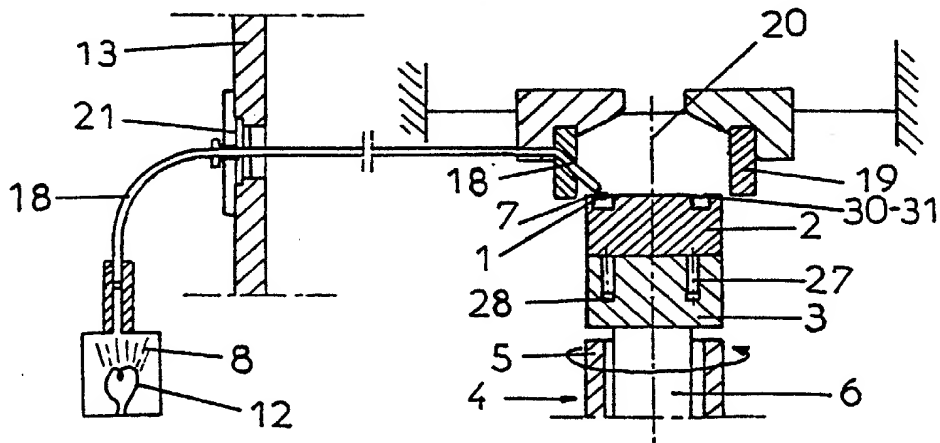


Fig. 10

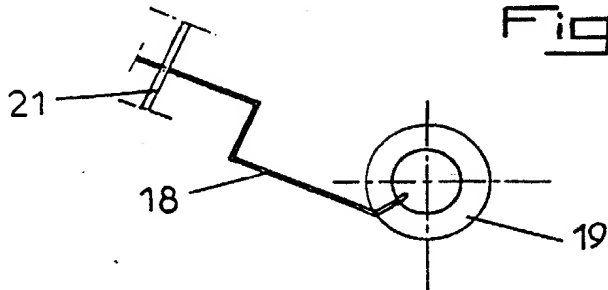


Fig. 11

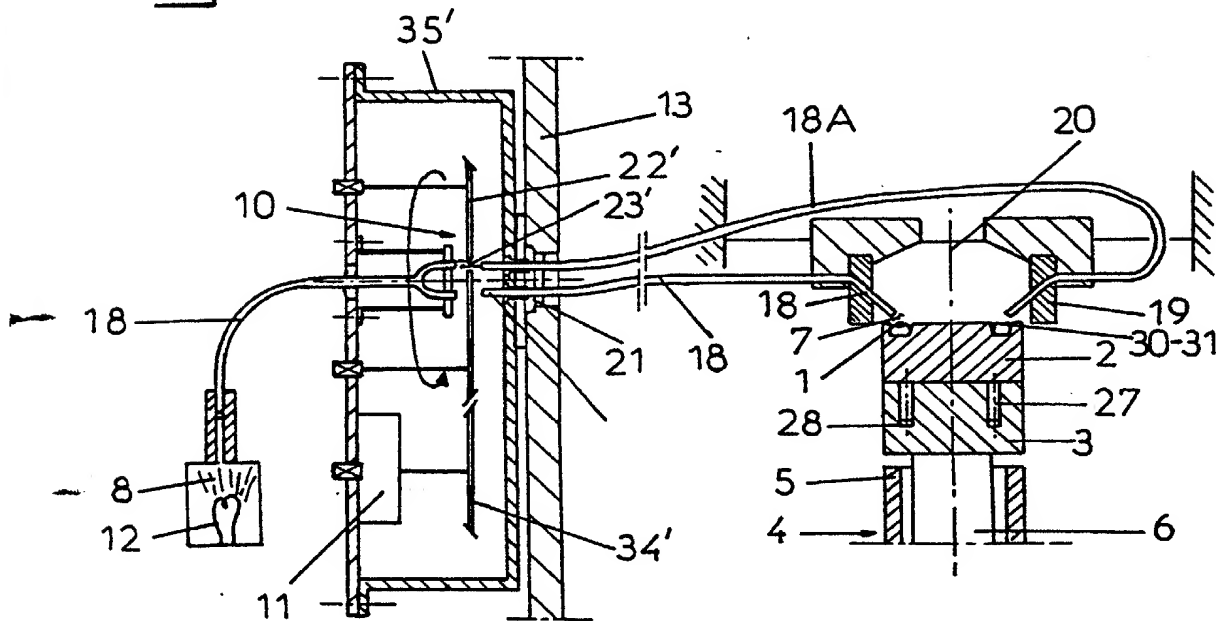


Fig. 12

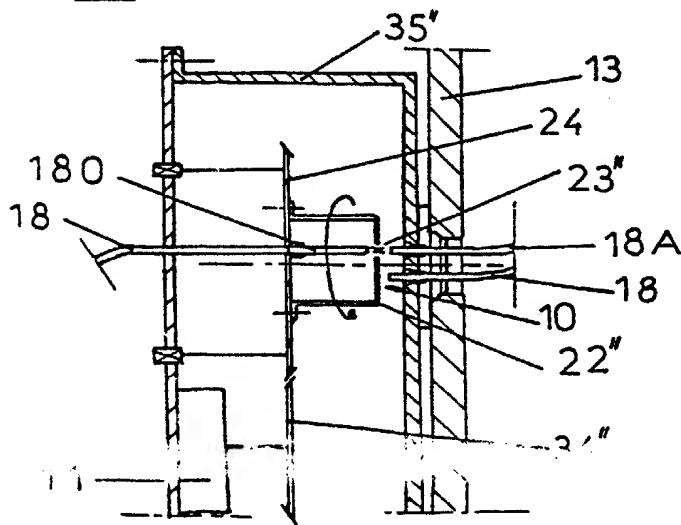
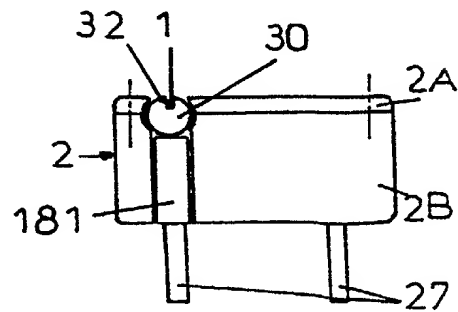


Fig. 15



2173

**CORPORATE
TRANSLATIONS****CERTIFICATION OF TRANSLATION**

Client: Heller, Ehrman, White & McAuliffe LLP
4250 Executive Square, 7th Floor
La Jolla, CA 92037-9103

Date: June 7, 2001

Document Name:

French Patent:

Patent Number: 2597260

**A PROCESS FOR AUTOMATIC DIRECT INTRODUCTION OF SAMPLES INTO A
MASS SPECTROMETER AND A DEVICE FOR IMPLEMENTING THIS PROCESS**

Corporate Translations Inc., hereby certifies that to the best of our knowledge and belief, has made an accurate and complete translation from French to English of the original patent referenced above. The project has been adeptly managed through the three-phase quality process by three different experts: the translator, editor and proofreader. The translation team was specifically selected for their expertise in Science to insure an accurate translation.

All necessary information including qualifications and expertise for the translation teams is on file at Corporate Translations Inc.


Lori Anding
Production Manager

info@corporatetranslations.com

1300 Aviation Blvd. Redondo Beach, California 90278-4011 ☎ 310-376-1304 📠 310-376-1394

19. REPUBLIC OF FRANCE

NATIONAL INSTITUTE
OF INDUSTRIAL PROPERTY
PARIS

11. Publication no.: 2,597,260
(to be used solely for copy orders)

21. National registration no.: 86 05253

51. International classification: H01 J 49/04;
G 01 N 35/00.

12. INVENTION PATENT APPLICATION A1

22. Filing date: April 10, 1986

71. Applicant(s): Louis Pasteur University,
France

30. Priority:

72. Inventor(s): Molda Emilia Strungaru
and André Schnell.

43. Date on which the application was
made available to the public: BOPI
"Patents" no. 42 dated October 16, 1987.

73. Holder(s):

60. References to other related national
documents:

74. Agent(s): Pierre Nuss, Patent
Consultant

54. A process for automatic direct introduction of samples into a mass spectrometer and a device for implementing this process.

57. This invention concerns a process for direct automatic introduction of solid or liquid samples, item 1, into the ion source of a mass spectrometer, held in a sample holder, item 2, fastened by detachable means to a base, item 3, possibly acting as an insulator, which is in turn fastened by detachable means and under sealed conditions to a direct insertion pipe, item 4, consisting of a hollow tube, item 5, and a center shaft, item 6, and a device for implementing this process.

A process wherein samples, item 1, are introduced into the ion source selectively and in succession thanks to a relative rotational movement between sample holder 2 and radiation 7 of beam 8 providing for desorption through bombardment of samples 1, a movement that is controlled manually or by a programmable robot or a microcomputer.

This invention concerns a process for direct automatic introduction of samples into a mass spectrometer so that the samples can undergo desorption.

To this end, the means of desorption may consist of a beam generated by a lamp or laser, that is, a high-energy atomic or ionic beam generated by means of a gun, or an ionizing beam of electrons.

The object of the invention is also a device for direct automatic introduction of samples having the means to provide for the successive introduction of several identical or different samples, either continuously or discontinuously, into the field of action of the desorption beam.

The sample introduction devices must make it possible to achieve a rapid scanning of the samples for routine analyses. In the case of thermally unstable and low-volatility samples, such as peptides, the desorption of the samples must take place in the ion source in the radiation of the laser or atomic ionizing beam.

However, most sample introduction devices currently available can be broken down into two major families, that is, either the carousel type or the pipe type. They have the following drawbacks:

In the case of an automatic feed by a carousel that is either external or internal to the source box, the drawbacks are related to a space problem because the space available in the source box is limited and therefore does not lend itself well to being used.

In the case of a pipe feed, the benefit is directly related to its shape, thus enabling pipe interchangeability according to the desired use, while easily adapting itself to different spectrometers.

But the primary difficulty is that the introduction of samples requires the presence of an operator who has to insert the pipe holding the sample up to the ion source. Each insertion action involves the following operations:

- cleaning of the sample holder
- installation of the sample
- insertion of the pipe into the lock chamber
- vacuum pumping of the lock chamber
- searching for the desired pressure in the lock chamber
- opening of the valve between the lock chamber and ion source
- insertion of the pipe so that the sample holder is within the ion source
- heating of the sample
- measurement of the spectrum
- removal of the sample holder from the ion source
- closing of the lock chamber access valve
- cooling of the pipe
- removal of the pipe from the lock chamber.

All of these operations are required for the insertion of a single sample. For example, if one wishes to insert twenty samples, the described process would have to be done twenty times, resulting in a considerable waste of time.

Consequently, in French application no. 85 11753, the idea of making a direct automatic sample introduction device was conceived for the successive introduction of several identical or different samples either continuously or discontinuously into the ion source of a mass spectrometer. This device is particularly well suited to an ion source equipped with a heating device, that is, one achieving desorption through the Joule effect.

In European application no. 0,109,251, however, the desorption can be done, for example, by bombardment with photons, neutral particles, or ions. The samples are deposited on filaments that oscillate in such a way as to become stabilized in the ideal position enabling desorption. But the device, which is already very complex for the successive insertion of two different samples, is totally inappropriate for the successive introduction of more than two samples, with the number of filaments increasing and the size of the device for oscillating said filaments also growing larger.

As a result, none of the existing processes enables the direct automatic introduction of samples while enabling the successive insertion of a high number of identical or different samples, either continuously or discontinuously into the ion source of a mass spectrometer, using a simple device for implementing the process in which the heating of each sample and thus the desorption is done under the effect of a simple bombardment with photons, neutral particles, or ions on the samples held in the sample holder.

The purpose of this invention is to overcome these drawbacks.

Indeed, this invention pertains to a process for the direct automatic introduction of solid samples into the ion source of a mass spectrometer, said samples being held in a sample holder attached by detachable means to a possibly insulating base, which is in turn fastened by detachable means to a direct insertion pipe consisting of a hollow tube and a center shaft, wherein said process consists in inserting the samples into the ion source, either in succession or selectively, thanks to a relative rotational movement between the sample holder and the radiation of the beam performing the desorption by bombardment of the samples, a movement that is controlled either manually or by a programmable robot or a microcomputer.

The invention will be better understood thanks to the following description, which refers to various preferred embodiments given as non-limiting examples and explained in reference to the attached schematic drawings in which:

Figure 1 is a front cross sectional view of the direct introduction device according to the first embodiment of the invention, which is suitable for the radiation of an ion source;

Figure 2 is a front view of the first variant of the sample holder according to the first embodiment of the invention;

Figure 3 is a top view of the first variant of the sample holder pursuant to the invention;

Figure 4 is a front view of a second variant of the sample holder pursuant to the first embodiment of the invention;

Figure 5 is a top view of the second variant of the sample holder pursuant to the invention;

Figure 6 is a front cross sectional schematic of the direct introduction device complying with the second embodiment of the invention and adapted for photon beam radiation coming from below through the body of the sample holder;

Figure 7 is a front cross sectional schematic of the first variant of the direct introduction device complying with the second embodiment of the invention;

Figure 8 is a front cross sectional schematic of the second variant of the direct introduction device complying with the second embodiment of the invention;

Figure 9 is a front cross sectional schematic of the direct introduction device complying with the third embodiment of the invention and adapted for photon beam radiation coming from the top through the ion-source enclosure;

Figure 10 is a top schematic view of the fiber attaching sleeve;
 Figure 11 is a front cross sectional schematic of the first variant of the direct introduction device complying with the third embodiment of the invention;
 Figure 12 is a front cross sectional schematic of the second variant of the direct introduction device complying with the third embodiment of the invention;
 Figure 13 is a front view of the sample holder complying with the second embodiment of the invention;
 Figure 14 is a front view of the sample holder complying with the third embodiment of the invention; and
 Figure 15 is a schematic view of a sample holder equipped with a holder in the shape of a ball.

According to the invention, the process of automatic direct introduction of solid samples, item 1, into the ion source of a mass spectrometer, held in sample holder 2 fastened by detachable means to base 3, which may be an insulator and which is in turn fastened by detachable means to a direct insertion pipe, item 4, consisting of hollow tube 5 and center shaft 6, consists in inserting samples, item 1, into the ion source in succession or selectively, thanks to a relative rotational movement between sample holder 2 and radiation 7 of beam 8 performing the desorption by bombardment of samples 1, with this movement being controlled manually or by a programmable robot or a microcomputer.

Consequently, a single operation makes it possible to insert several samples, item 1, into the ion source by means of pipe 4. The rotation of sample holder 2 provides for a continuous or nearly-continuous presence of a sample, item 1, at the impact location of the photons, neutral particles, or ions and thus makes it possible to obtain a mass spectrum with reasonable scan times.

According to the first variant of the invention, the direct automatic introduction process consists in performing a sequential rotation of sample holder 2 with respect to tube 5 of insertion pipe 4, and of center shaft 6 passing through tube 5 from end to end, either manually or under the control of the programmable robot or microcomputer, whereas radiation 7 of desorption beam 8 remains stationary.

The successive or selective introduction of several identical or different samples, item 1, into the impact zone of radiation 7 coming from desorption beam 8 takes place continuously or discontinuously during a preset or adjustable time interval, possibly depending on the pressure measured in the ion source or the total ionic current, and this either manually or by means of a programmable robot or microcomputer, while possibly maintaining a constant partial pressure of the product in the ion source, through sequential rotation of sample holder 2 with respect to radiation 7 of desorption beam 8, and while possibly varying the desorption time as well as the desorption temperature from one sample 1 to the next by varying the intensity of radiation 7 from desorption beam 8.

The following operations take place manually:

- depositing of samples, item 1, in solid form or in solution, either thermally stable or unstable, into sample holder 2;
- elimination of the solvent in the case of samples, item 1, in solution;
- attachment of sample holder 2 to base 3 located at the free end of insertion pipe 4;

- insertion of the free end of pipe 4 into the ionization chamber through a lock chamber.

Furthermore the following operations take place manually or under the control of the programmable robot or the microcomputer:

- positioning of the first sample, item 1A, in the impact zone of radiation 7 of desorption beam 8;
- desorption for a time interval of dt ;
- possibly an interruption of the count-down of time interval dt if the ionizing current coming from the desorption is not sufficient, with the operator then acting manually by increasing the intensity of the irradiation beam and validating the message to restart the count-down of time interval dt ;
- rotation of sample holder 2 so as to remove first sample 1A from the impact zone of radiation 7 coming from desorption beam 8 and simultaneously placing second sample 1B in the impact zone of said radiation 7;
- continuation of the operations until the last sample, item 1Z, has been placed in the field of radiation 7 of desorption beam 8;
- desorption of the last sample, item 1Z, during the time interval dt ;
- removal of last sample 1Z from the impact zone of radiation 7 of desorption beam 8.

In order to rotate sample holder 2, the following steps are performed under the control of the programmable robot or microcomputer:

- startup of a stepper motor, item 9, once the desorption of sample 1A has been completed, with said motor 9 causing sample holder 2 to rotate sequentially by means of a center shaft 6 which makes a fraction of a revolution corresponding to the angular distance between the two samples, items 1A and 1B;
- motor 9 is stopped.

Consequently, in this variant of the invention sample holder 2 is rotated in relation to radiation 7 of desorption beam 8. Once the desorption of the first sample, item 1A, has been completed in the ionization chamber, stepper motor 9 starts to operate for a short time interval so that sample holder 2 rotates by the desired angle of rotation. This angle corresponds to the angle β between the two samples, items 1A and 1B that are to follow each other in the desorption zone. Then the desorption of second sample 1B takes place, and this continues until the desorption of the last sample, item 1Z.

This variant of the automatic direct introduction process is suitable when the samples, item 1, are subjected to radiation 7 of beam 8 consisting either of photons, atoms, or ions from the ion source of the mass spectrometer, with the beam being generated by a gun located in the immediate vicinity of the ion source, or photons generated by light source 12 such as a lamp or laser, arriving either from below through the body of sample holder 2, or from above through enclosure 13 of the ion source.

According to the second variant of the invention, the automatic direct introduction process consists in sequentially rotating, either manually or by a programmable robot or microcomputer, radiation 7 of desorption beam 8 about the center shaft of selection device 10 of said radiation 7, with sample holder 2 remaining stationary.

The successive and selective introduction of several identical or different samples, item 1, into the impact zone of radiation 7 of desorption beam 8 takes place continuously or discontinuously over a preset or adjustable time interval, possibly depending on the

pressure measured inside the ion source or the total ionic current, either manually or by a programmable robot or microcomputer, while possibly maintaining the partial pressure of the product constant in the ion source, and this by sequential rotation of radiation 7 of desorption beam 8 with respect to sample holder 2, and while possibly varying the desorption time and the desorption temperature from one sample, item 1, to the next by varying the intensity of radiation 7 of desorption beam 8.

The following operations take place manually:

- depositing of thermally stable or unstable samples, item 1, in solid or solution form into sample holder 2;
- elimination of the solvent in the case of samples 1 in solution;
- attachment of sample holder 2 to base 3 located at the free end of insertion pipe 4;
- introduction of the free end of pipe 4 into the ionization chamber through a lock chamber.

Furthermore, the following operations take place manually or under the control of the programmable robot or the microcomputer:

- positioning of the first sample, item 1A, in the impact zone of radiation 7 of desorption beam 8;
- desorption for a time interval of dt ;
- possibly an interruption of the count-down of time interval dt if the ionizing current coming from the desorption is not sufficient, with the operator then acting manually by increasing the intensity of the radiation beam and validating the message to restart the count-down of the time interval dt ;
- rotation of radiation 7 from desorption beam 8 so as to remove first sample 1A from the impact zone of radiation 7 and simultaneously place second sample 1B in the impact zone of said radiation 7;
- continuation of the operations until the last sample, item 1Z, has been placed in the field of radiation 7 from desorption beam 8;
- desorption of the last sample, item 1Z, during the time interval dt ;
- removal of last sample 1Z from the impact zone of radiation 7 from desorption beam 8.

In order to rotate radiation 7 of desorption beam 8, the following steps are performed under the control of the programmable robot or microcomputer:

- startup of a stepper motor, item 11, once the desorption of sample 1A has been completed, with said motor 11 causing selection device 10 of radiation 7 from desorption beam 8 to rotate sequentially, which turns by a fraction of a revolution corresponding to the angular distance between the two samples, items 1A and 1B;
- motor 11 is stopped.

Consequently, in this variant of the invention radiation 7 from desorption beam 8 is rotated. Once the desorption of the first sample, item 1A, has been completed, stepper motor 11 starts to operate for a short time interval so that selection device 10 rotates by the desired angle of rotation, with this angle corresponding to the angle β between the two samples, items 1A and 1B, that are to follow each other in the desorption zone, just as in the first variant of the process. The desorption of sample 1B then takes place, and this continues until the desorption of the last sample, item 1Z.

This second variant is appropriate when the samples, item 1, are subjected to radiation 7 of photon beam 8 generated by light source 12, arriving either from below through the body of sample holder 2 or from above through enclosure 13 of the ion source.

In both variants of the process, sample 1 is heated by means of radiation 7 from desorption beam 8.

It is possible to adjust the intensity of beam 8 as well as the desorption time. The time interval during which each sample 1 remains in the desorption zone is a function of the nature of the samples, item 1. It ranges from a few seconds to several hours.

As for the partial pressure of sample 1 in the ion source, it may be kept greater than a certain pre-selected value. This pressure shall be no greater than one torr.

In order to deposit solid samples 1 in a sample holder, item 2, complying with the various design variants shown in the figures, that is, equipped with holes 26 or groove 29, the following steps are performed manually:

- sample holder 2 is cleaned by means of a solvent or by flame;
- sample holder 2 is secured to a mounting plate with holes 26 or groove 29 being directed upward;
- samples 1 in solid or solution form are deposited in the various holes, items 26, or in groove 29 with the possibility of depositing different samples, item 1, from one hole to the next.

In order to eliminate the solvent from thermally stable samples 1 in solution, the following steps are performed manually:

- possible insertion of the mounting plate into a vacuum enclosure linked to a primary pump on a heating plate located within said vacuum enclosure, until the solvent is eliminated;
- heating of the mounting plate;
- possible decrease in the pressure inside the vacuum enclosure containing sample holder 2 and the heating plate in order to accelerate the elimination of the solvent.

In order to eliminate the solvent in the case of thermally stable samples 1 in solution, the following steps are performed manually:

- insertion of the mounting plate into a vacuum enclosure linked to a primary pump;
- possible decrease in the pressure inside the vacuum enclosure containing sample holder 2 until the solvent is eliminated.

The object of the invention is also a device for direct automatic introduction of solid samples 1 into the ion source of a mass spectrometer, said samples being held in sample holder 2 fastened, with the possibility of removal, to base 3, which may be an insulator and which is in turn fastened by detachable means to direct insertion pipe 4 consisting of hollow tube 5 and center shaft 6.

In the case of sample holder 2 rotating with respect to radiation 7 of desorption beam 8, center shaft 6 of direct insertion pipe 4 has a fixed connection to base 3 at end 6' and, at the other end 6'', is connected by known means to the drive shaft of stepper motor 9 inside vacuum enclosure 14, with shaft 6 thus sequentially rotating sample holder 2 (Figure 1).

The seal for transmitting the rotational movement from stepper motor 9 located outside vacuum enclosure 14 to sample holder 2 is provided by pressure-sealed

leadthrough 15. This item is equipped with threaded stud 16 for fastening it to vacuum enclosure 14 by means of nut 17.

To this end, vacuum enclosure 14 is equipped with a bore through which threaded stud 16 of pressure-sealed leadthrough 15 passes.

Vacuum enclosure 14 is vacuum pumped when pipe 4 is introduced into the mass spectrometer.

Motor 9 therefore rotates center shaft 6 which in turn rotates base 3 and sample holder 2, with gap 33 being provided between pipe 4 and base 3. For this reason, each actuation of motor 9 has the effect of rotating sample holder 2, with the time interval between the actuation and stoppage of motor 9 being a function of the desired angle of rotation β of sample holder 2.

Such a device for direct insertion according to the first embodiment of the invention (Figure 1) is specifically suited to radiation 7 of a beam, item 8, consisting of photons, atoms, or ions generated by a gun located in the immediate proximity of the ion source.

According to the first variant of the first embodiment of the invention, and as shown in Figures 2 and 3, sample holder 2 occurs in the form of a cylinder having a narrowed section in the form of a truncated cone, item 25, at its free end 2', with the angle α of the truncated cone being between 0 and 80 degrees and said section 25 having holes 26 that can each contain an identical or different sample 1; and the lower end 2'' of sample holder 2 being equipped with two studs, item 27, each entering a cavity, item 28, provided in cylindrical base 3 and held in place by a clip.

According to a second variant of the first embodiment of the invention, and as shown in Figures 4 and 5, sample holder 2 occurs in the form of a cylinder having a narrowed section in the form of a truncated cone, item 25, at its free end 2', with the angle α of the truncated cone being between 0 and 80 degrees and said section 25 having at least one groove, item 29, that can contain one or several samples, item 1; and the lower end 2'' of sample holder 2 being equipped with two studs, item 27, each entering a cavity, item 28, provided in the cylindrical base and held in place by a clip.

Regardless of the type of sample holder 2 used, it is secured to base 3 by means that allow for its removal. The type of sample holder 2 used depends on the type of sample 1 to be subjected to desorption.

In order to perform desorption on different samples, item 1, the first variant of sample holder 2 is used. However, in the case of a sample 1 whose desorption is done very quickly, the second variant of sample holder 2 is used.

Sample holder 2 is advantageously made of stainless steel or an electrically insulating material, with samples 1 being heated directly by beam 8.

In the case of fixed sample holder 2, center shaft 6 of direct insertion pipe 4 has a fixed connection at end 6' to base 3 and at the other end, item 6'', has a fixed connection to the lower portion of vacuum enclosure 14.

According to a feature of the invention, energy transmission guide 18 is provided between light source 12 and sample holder 2, and this guide may advantageously occur in the form of optical fibers. In this way, samples 1 can be subjected to radiation 7 of photon beam 8 with optical fibers 18 carrying the photons from light source 12 to samples 1, and this regardless of whether pipe 4 rotates or radiation 7 of photon beam 8 rotates.

When the photons generated by light source 12 arrive from below through the body of sample holder 2, center shaft 6 of direct insertion pipe 4 has one or several optical fibers 18 passing through it from end to end (see second embodiment of the invention, Figure 6).

Optical fibers 18 are insulated from each other by being submerged in an insulating medium, such as glass or resin. The necessary seal between direct insertion pipe 4 and optical fibers 18 is achieved by means of an insulating medium such as resin or connectors.

However, when the photons generated by light source 12 come from above through ion source enclosure 13, cylindrical sleeve 19 for fastening one or more optical fibers 18 is provided inside the ion source in the immediate proximity of samples 1, with one of the ends of each fiber 18 being radially embedded or incorporated into sleeve 19, thus converging concentrically toward the center axis of said sleeve 19, which is collinear with center axis 20 of pipe 4, and the other end of each optical fiber 18 being flexible and linked to light source 12 thanks to an optical window or flange 21 (see third embodiment of the invention, Figure 10).

Cylindrical sleeve 19 may advantageously be made of ceramic material or resin.

Consequently, different design variants are possible and will now be described in succession.

In the case of sample holder 2 rotating in relation to tube 5 of direct insertion pipe 4, a fixed shutter 22 with a single slit 23 is placed between optical fibers 18 linking light source 12 to each sample 1 so that the transmission of photons is only allowed through fiber 18A located right in front of slit 23 of shutter 22, with the center axis of shutter 22 being collinear with center axis 20 of pipe 4.

This design variant can also be adapted both for the second embodiment, when radiation 7 of photon beam 8 comes from below through the body of sample holder 2, as well as the third design embodiment when it comes from above through ion source enclosure 13.

In the first case, shown in Figure 6, end 6" of center shaft 6 of pipe 4 is connected to the drive shaft of stepper motor 9 by means of gear wheels 34. Shutter 22 is secured by known means to frame 35 just below pipe 4 so that radiation 7 of photon beam 8 coming from light source 12 is located in front of slit 23 in shutter 22, which in turn is located right in front of an optical fiber, item 18, located in center shaft 6 of direct insertion pipe 4, with the number of fibers, item 18, located inside center shaft 6 of pipe 4 having to be identical to the number of samples and placed concentrically in a manner exactly identical to the arrangement of the samples, item 1. Consequently, the photons are directed by means of various optical fibers from light source 12 to sample 1, with the transition from one sample 1 to the next being achieved by rotating center shaft 6 of pipe 4.

In the second case shown in Figure 9, an identical setup is provided in the vicinity of the ion source. Center shaft 6 of pipe 4 is still rotated by stepper motor 9, but is no longer required to have optical fibers 18 passing through it. However, an optical fiber, item 18, passes through ion source enclosure 13 through an optical window or flange, item 21, and is incorporated into sleeve 19. Optical fiber 18 may be combined advantageously with a lens having the effect of causing the light to converge at a specific point (focusing). The photons are therefore directed by means of this optical fiber 18

from light source 12 to sample 1, with the transition from one sample 1 to the next being achieved by rotation of center shaft 6 of pipe 4.

In the case of radiation 7 of desorption beam 8 rotating about the center axis of selection device 10, and according to the first design variant, selection device 10 consists of shutter 22' rotating about its center axis, which is collinear with center shaft 20 of pipe 4, thanks to stepper motor 11, and placed between optical fibers 18 linking light source 12 to each sample 1 so as to enable the transmission of photons only through optical fiber 18A located directly in front of slit 23' of shutter 22'.

This design variant can also be adapted to radiation 7 coming either from above or below.

When coming from below (Figure 7) end 6'' of center shaft 6 of pipe 4 is joined such as by welding to the lower portion of vacuum enclosure 14. Stepper motor 11, by means of one or several gear wheels 34', rotates shutter 22' installed by known means on bearings in frame 35' so that radiation 7 of photon beam 8 from optical fiber 18 is always located right in front of slit 23' of shutter 22', which is in turn right in front of optical fiber 18 of center shaft 6.

When the radiation comes from above (Figure 11) an exactly identical setup is provided in the vicinity of the ion source inside frame 35' fastened by known means (using screws, nuts, or bolts) to ion source enclosure 13. Naturally, center shaft 6 of pipe 4 will not necessarily have optical fibers 18 passing through it.

According to a second design variant, selection device 10 consists of an additional optical fiber, item 180, that rotates about a center axis that is collinear with center shaft 20 of direct insertion pipe 4 and placed between optical fibers 18 connecting light source 12 to each sample 1, so that the transmission of photons is only allowed through a single fiber, item 18A, located right in front of the additional optical fiber, item 180.

Additional optical fiber 180 is fastened by means of a connector to disk 24, which is connected by known means to the drive shaft of stepper motor 11, with the lower end of additional optical fiber 180 being linked to light source 12 by flexible optical fiber 18.

Disk 24 advantageously occurs in the form of a gear wheel mounted on bearings inside frame 35'' and linked by means of one or several gear wheels, item 34'', to the drive shaft of stepper motor 11. Optical fiber 180 can be capped with shutter 22'' fastened to disk 24 and equipped with slit 23'' located right above optical fiber 180 so that only one optical fiber, item 18, located in line with center axis 6 of pipe 4 is illuminated. In this way, the photons are directed by optical fibers 18 and 180 from light source 12 to sample 1, with the transition from one sample 1 to the next being achieved by rotation of disk 24.

Whether the radiation comes from below (Figure 8) or above (Figure 12), the setup will be identical with frame 35'' being installed either beneath pipe 4 or in the vicinity of the ion source.

Sample holders 2 adapted for the transmission of energy by photons through optical fibers 18 may have different structures.

According to the first variant shown in Figure 13, sample holder 2 is in the form of a cylinder whose upper end 2' has holes 26, each of which possibly equipped with holder 30 that can contain an identical or different sample 1, lower end 2'' of sample holder 2 being equipped with two studs, item 27, each entering a cavity, item 28, provided in cylindrical base 3 and held in place by a clip. This variant is suitable when

light source 12 comes from above through ion source enclosure 13 (Figures 9, 11, 12, and 14).

Naturally, the sample holder may have a groove, item 29, instead of holes 26, as in the first design embodiment. In this case it occurs in the form of a cylinder whose upper end 2' has groove 29 possibly equipped with holder 31 that can contain one or more samples, item 1, with the lower end 2'' of sample holder 2 being equipped with two studs, item 27, each entering a cavity, item 28, provided in cylindrical base 3 and held in place by a clip.

According to a second variant shown in Figure 14, sample holder 2 is identical to that of the first variant, equipped with holes 26 or groove 29, but each sample 1 is also linked to lower end 2'' of sample holder 2 by optical fiber 181. In this way, when radiation 7 from photon beam 8 comes from below, the photons pass through the body of sample holder 2 and reach sample 1 (Figures 6, 7, 8, and 13).

Each holder, item 30 or 31, absorbs the light by direct contact with the photons. Consequently, the light energy is converted into calorific energy. Holder 30 or 31 is advantageously made of glass, stainless steel, or gold.

According to the last feature of the invention, holder 30 or 31 may be in the form of a ball with hole 32 which can contain sample 1 (Figure 15), with the sample holder consisting of two parts, items 2A and 2B, held together by any means of fastening (screws, nuts, etc.).

Lastly, the programmable robot or microcomputer also controls the display of measured digital values output to the printer, and the alarm and safety devices.

Naturally, the invention is not limited to the embodiments described and shown in the attached drawings. Modifications are possible, particularly with regard to the makeup of the various components or through the substitution of equivalent techniques, without exceeding the realm of protection of the invention.

CLAIMS

1. A process of direct automatic introduction of solid or liquid samples (1) into the ion source or a mass spectrometer, held in a sample holder (2) that is attached by detachable means to a possibly insulating base (3), which is in turn attached by detachable means and under sealed conditions to a direct insertion pipe (4) consisting of a hollow tube (5) and a center shaft (6), characterized by the fact that it places the samples (1) in the ion source selectively and in succession thanks to a relative rotational movement between the sample holder (2) and the radiation (7) of the beam (8) producing the desorption by bombardment of the samples (1), a movement that is controlled either manually or by a programmable robot or a microcomputer.

2. An insertion process according to claim 1 wherein a sequential rotation of the sample holder (2) with respect to the tube (5) of the direct insertion pipe (4) and the center shaft (6) passing through the tube (5) is achieved manually or under the control of the programmable robot or microcomputer, with the radiation (7) of the desorption beam (8) remaining stationary.

3. An insertion process according to either one of claims 1 or 2 wherein several identical or different samples (1) are inserted successively and selectively—either continuously or discontinuously, manually or by a programmable robot or microcomputer, over a preset or adjustable time interval, possibly as a function of the pressure measured in the ion source or the total ionic current—into the impact zone of the radiation (7) of the desorption beam (8), while possibly maintaining a constant partial pressure of the product in the ion source, and this by sequential rotation of the sample holder (2) in relation to the radiation (7) of the desorption beam (8), and while possibly varying the desorption time and desorption temperature from one sample (1) to the next by varying the intensity of the radiation (7) of the desorption beam (8).

4. An insertion process according to claim 3 wherein the following operations are performed manually or under the control of the programmable robot or microcomputer:

- thermally stable or unstable samples (1) in solid or solution form are deposited into the sample holder (2);
- the solvent is eliminated in the case of samples (1) in solution;
- the sample holder (2) is attached to the base (3) located at the free end of the insertion pipe (4);
- the free end of the pipe (4) is inserted into the ionization chamber through a lock chamber;
- the first sample (1a) is placed in the impact zone of the radiation (7) from the desorption beam (8);
- desorption occurs over a time interval (dt);
- the count down of the time interval (dt) may be interrupted if the ionizing current resulting from desorption is not adequate, with the operator then acting manually by increasing the intensity of the radiation beam and confirming the message to restart the time interval count down (dt);
- the sample holder (2) is rotated so as to remove the first sample (1A) from the impact zone of the radiation (7) coming from the desorption beam (8) and simultaneously place the second sample (1B) in the impact zone of said radiation (7);

- continuation of the operations until the last sample (1Z) has been placed in the radiation field (7) of the desorption beam (8);
- desorption of the last sample (1Z) during the time interval (dt);
- removal of the last sample (1Z) from the impact zone of the radiation (7) coming from the desorption beam (8).

5. An insertion process according to claim 4 wherein the following steps are performed under the control of the programmable robot or microcomputer in order to rotate the sample holder (2):

- a stepper motor (9) is turned on once the desorption of the sample (1A) has been completed, with said motor (9) sequentially rotating the sample holder (2) by means of a center shaft (6) that turns by a fraction of a revolution corresponding to the angular distance between the two samples (1A and 1B);
- the motor is stopped (9).

6. An insertion process according to claim 1 wherein said radiation (7) of the desorption beam (8) is rotated sequentially, either manually or under the control of the programmable robot or microcomputer, around the center axis of a selection device (10) of said radiation (7), with the sample holder (2) remaining stationary.

7. An insertion process according to either one of claims 1 or 6 wherein several identical or different samples (1) are inserted in succession and selectively, either continuously or discontinuously, into the impact zone of the radiation (7) from the desorption beam (8) for a preset or adjustable time interval, possibly as a function of the pressure measured in the ion source or the total ionic current, either manually or by a programmable robot or microcomputer, all the while possibly maintaining a constant partial pressure of the product in the ion source, by sequential rotation of the radiation (7) from the desorption beam (8) with respect to the sample holder (2), and while possibly varying the desorption time and desorption temperature from one sample (1) to the next by varying the intensity of the radiation (7) from the desorption beam (8).

8. An insertion process according to claim 7 wherein the following operations are performed manually under the control of the programmable robot or microcomputer:

- thermally stable or unstable samples (1) in solid or solution form are deposited into the sample holder (2);
- the solvent is eliminated in the case of samples (1) in solution;
- the sample holder (2) is attached to the base (3) located at the free end of the insertion pipe (4);
- the free end of the pipe (4) is inserted into the ionization chamber through a lock chamber;
- the first sample (1) is put in place in the impact zone of the radiation (7) from the desorption beam (8);
- desorption occurs during a time interval (dt);
- the count down of the time interval (dt) may be interrupted if the ionizing current resulting from desorption is not adequate, with the operator then acting manually by increasing the intensity of the radiation beam and confirming the message to restart the time interval count down (dt);
- the radiation (7) from the desorption beam (8) is rotated so as to remove the first sample (1A) from the impact zone of said radiation (7) and simultaneously place the second sample (1B) in the impact zone of this radiation (7);

- continuation of the operations until the last sample (1Z) has been placed in the radiation field (7) of the desorption beam (8);
- desorption of the last sample (1Z) during the time interval (dt);
- removal of the last sample (1Z) from the impact zone of the radiation (7) of the desorption beam (8).

9. An insertion process according to claim 8 characterized by the fact that, in order to rotate the radiation (7) of the desorption beam (8), the following steps are taken under the control of the programmable robot or the microcomputer:

- a stepper motor (11) is turned on once the desorption of the sample (1A) has been completed, with said motor (11) sequentially rotating the selection device (10) of the radiation (7) from the desorption beam (8) which turns by a fraction of a revolution corresponding to the angular distance between the two samples (1A and 1B);
- the motor is stopped (11).

10. An insertion process according to any one of claims 1 through 5 wherein the samples (1) are subjected to the radiation (7) of a photonic, atomic, or ionic beam (8) generated by a gun located in the immediate proximity of the ion source of the mass spectrometer.

11. An insertion process according to any one of claims 1 through 9 wherein the samples (1) are subjected to the radiation (7) of a beam (8) of the photon beam type generated by a light source (12) such as a lamp or laser and coming from below through the body of the sample holder (2).

12. An insertion process according to any one of claims 1 through 9 wherein the samples (1) are subjected to the radiation (7) of a beam (8) of the photon beam type generated by a light source (12) such as a lamp or laser and coming from above through the ion source enclosure (13).

13. A device for direct automatic insertion of solid samples (1) into the ion source of a mass spectrometer, held in a sample holder (2) attached by detachable means to a base (3) possibly acting as an insulator, which is itself attached, with the possibility of removal, to a direct insertion pipe (4) consisting of a hollow tube (5) and a center shaft (6), and this for implementing the process of any one of claims 1 through 5 and 10 through 12, wherein the center shaft (6) of the direct insertion pipe (4) has a fixed connection at one end (6') to the base (3), and at the other end (6'') is connected by known means to the drive shaft of the stepper motor (9) inside a vacuum enclosure (14), with the shaft (6) thus rotating the sample holder (2) in sequence.

14. An insertion device according to claim 13 wherein the sealed condition between the rotational movement drive of the stepper motor (9) located outside the vacuum enclosure (14) and the sample holder (2) is achieved by a sealed leadthrough (15).

15. A device for direct automatic insertion of solid samples (1) into the ion source of a mass spectrometer held in a sample holder (2) attached by detachable means to a base (3) possibly acting as an insulator, which is itself attached by detachable means to a direct insertion pipe (4) consisting of a hollow tube (5) and a center shaft (6), and this according to any one of claims 1, 6 through 9, 11, and 12, wherein the center shaft (6) of the direct insertion pipe (4) has a fixed connection at one end (6') to the base (3), and at the other end (6'') has a fixed connection to the lower portion of the vacuum enclosure (14).

16. An insertion device according to any one of claims 13 through 15, wherein an energy transmission guide (18) is provided between the light source (12) and the sample holder (2).

17. An insertion device according to claim 16 wherein the energy transmission guide (18) is in the form of optical fibers.

18. An insertion device according to any one of claims 13 through 17 for implementing the process of any one of claims 1 through 9 and 11, wherein the center shaft (6) of the direct insertion pipe (4) has one or more optical fibers (18) passing through it.

19. An insertion device according to any one of claims 13 through 17 for implementing the process according to any one of claims 1 through 9 and 12, wherein a cylindrical sleeve (19) for attaching one or more optical fibers (18) is provided inside the ion source in the immediate proximity of the samples (1), with one of each optical fiber (18) being incorporated radially into the sleeve (19), thus converging concentrically toward the center shaft of said sleeve (19), which is collinear with the center shaft (20) of the pipe (4), and the other end of each optical fiber (18) being flexible and connected to the light source (12) by means of an optical window or flange (21).

20. An insertion device according to any one of claims 13, 14, and 16 through 19 for implementing the process of any one of claims 1 through 5, 11, and 12, wherein a fixed shutter (22) with a single slit (23) is placed between the optical fibers (18) linking the light source (12) to each sample (1) so that it only allows the transmission of photons through the single fiber (18A) located right in front of the slit (23) of the shutter (22), with the center axis of the shutter (22) being collinear with the center axis (20) of the pipe (4).

21. An insertion device according to any one of claims 15 through 19 for implementing the process of any one of claims 1, 6 through 9, 11, and 12, wherein the selection device (10) consists of a shutter (22') rotating about its center axis, which is collinear with the center axis (20) of the pipe (4), thanks to a stepper motor (11), and is placed between the optical fibers (18) linking the light source (12) to each sample (1) so that it only allows the transmission of photons through the single fiber (18A) located right in front of the slit (23') of the shutter (22').

22. An insertion device according to any one of claims 15 through 19 for implementing the process of any one of claims 1, 6 through 9, 11, and 12, wherein the selection device (10) consists of an additional optical fiber (180) rotating about a center axis that is collinear with the center axis (20) of the direct insertion pipe (4) and is placed between the optical fibers (18) linking the light source (12) to each sample (1) so that it only allows the transmission of photons through the single fiber (18A) located right in front of the additional optical fiber (180).

23. An insertion device according to claim 22 wherein the additional optical fiber (180) is fastened by a connector to a disk (24) that is connected by known means to the drive shaft of the stepper motor (11), with the lower end of the additional optical fiber (180) being connected to the light source (12) by means of a flexible optical fiber (18).

24. An insertion device according to either one of claims 13 or 14 for implementing the process of any one of claims 1 through 5 and 10, wherein the sample holder (2) is in the form of a cylinder having at its free end (2') a narrowed section in the form of a truncated cone (25), with the angle (α) of the truncated cone being between 0

and 80 degrees and said section (25) having holes (26) that can each contain an identical or different sample (1), and the lower end (2'') of the sample holder (2) being equipped with two studs (27) each entering a cavity (28) provided in the cylindrical base (3) and held in place by a clip.

25. An insertion device according to either one of claims 13 or 14 for implementing the process of any one of claims 1 through 5 and 10, wherein the sample holder (2) is in the form of a cylinder having at its free end (2') a narrowed section in the form of a truncated cone (25), with the angle (α) of the truncated cone being between 0 and 80 degrees and said section (25) having at least one groove (29) that can contain one or several samples (1) and the lower end (2'') of the sample holder (2) being equipped with two studs (27) each entering a cavity (28) provided in the cylindrical base (3) and held in place by a clip.

26. An insertion device according to any one of claims 13 through 23 for implementing the process of any one of claims 1 through 9 and 12, wherein the sample holder (2) is in the form of a cylinder whose upper end (2') has holes (26), each possibly equipped with a holder (30) that can contain an identical or different sample (1), with the lower end (2'') of the sample holder (2) being equipped with two studs (27) each entering a cavity (28) provided in the cylindrical base (3) and held in place by a clip.

27. An insertion device according to any one of claims 13 through 23 for implementing the process of any one of claims 1 through 9 and 12, wherein the sample holder (2) is in the form of a cylinder whose upper end (2') has a groove (29) possibly equipped with a holder (31) that can contain one or several samples (1), with the lower end (2'') of the sample holder (2) being equipped with two studs (27) each entering a cavity (28) provided in the cylindrical base (3) and held in place by a clip.

28. An insertion device according to any one of claims 13 through 23 for implementing the process of any one of claims 1 through 9 and 11, wherein the sample holder (2) is in the form of a cylinder whose upper end (2') has holes (26), each possibly equipped with a holder (30) that can contain an identical or different sample (1), with each sample (1) being linked to the lower end (2'') of the sample holder (2) by an optical fiber (181) and the lower end (2'') of the sample holder (2) being equipped with two studs (27) each entering a cavity (28) provided in the cylindrical base (3) and held in place by a clip.

29. An insertion device according to any one of claims 13 through 23 for implementing the process of any one of claims 1 through 9 and 11, wherein the sample holder (2) is in the form of a cylinder whose upper end (2') has a groove (29) possibly equipped with a holder (31) that can contain one or several samples (1), with each sample (1) being linked to the lower end (2'') of the sample holder (2) by an optical fiber (181) and the lower end (2'') of the sample holder (2) being equipped with two studs (27) each entering a cavity (28) provided in the cylindrical base (3) and held in place by a clip.

30. An insertion device according to either one of claims 26 or 28, wherein each holder (30) is in the form of a ball having a hole (32) that can contain the sample (1).

Fig.1

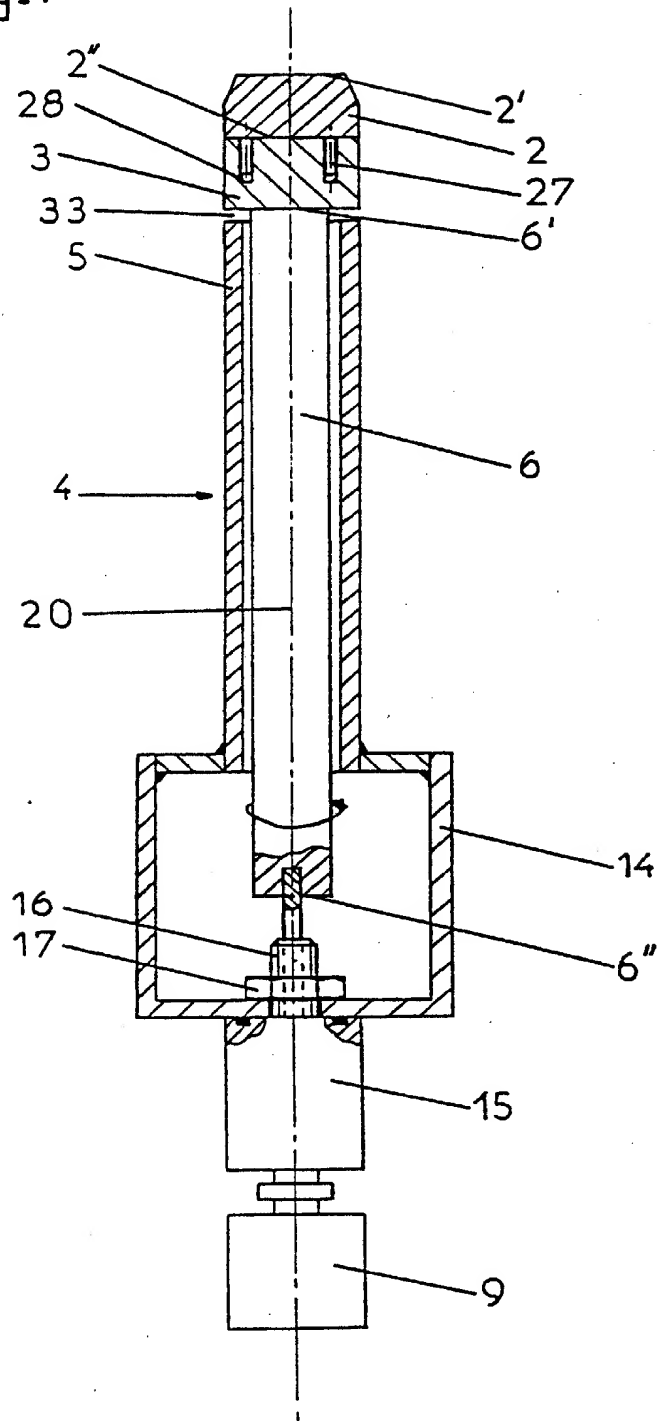


Fig. 2

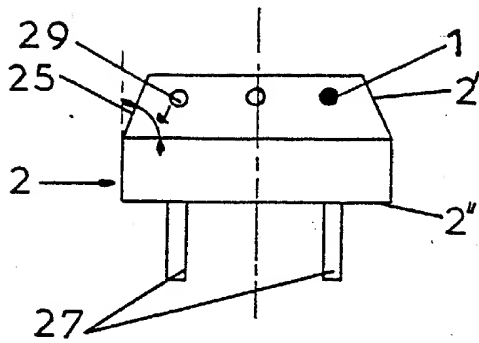


Fig. 3

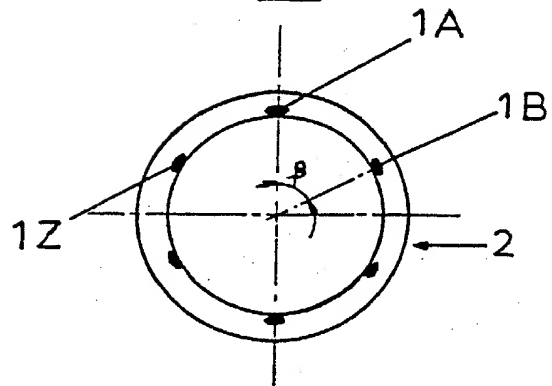


Fig. 4

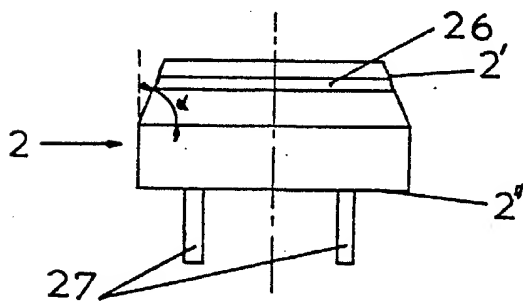


Fig. 5

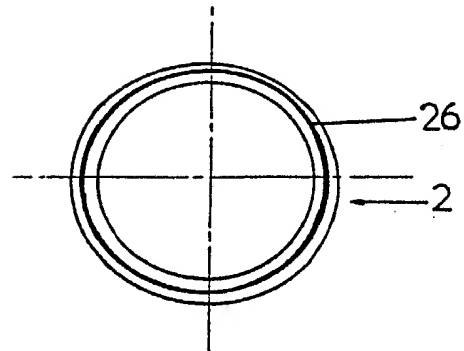


Fig. 13

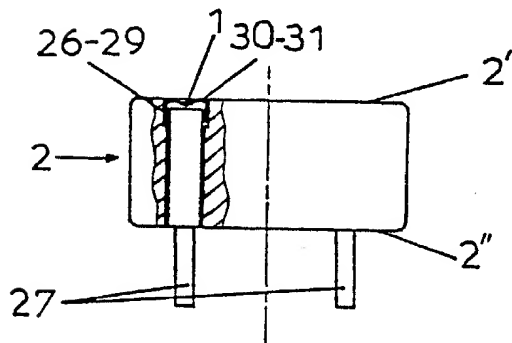


Fig. 14

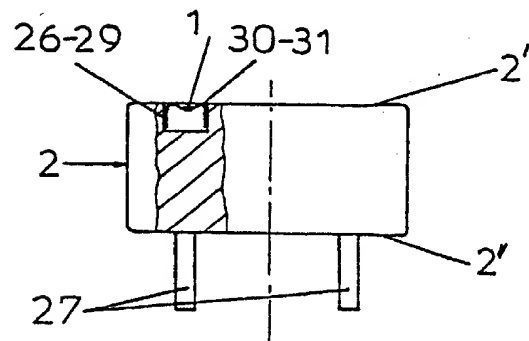


Fig-6

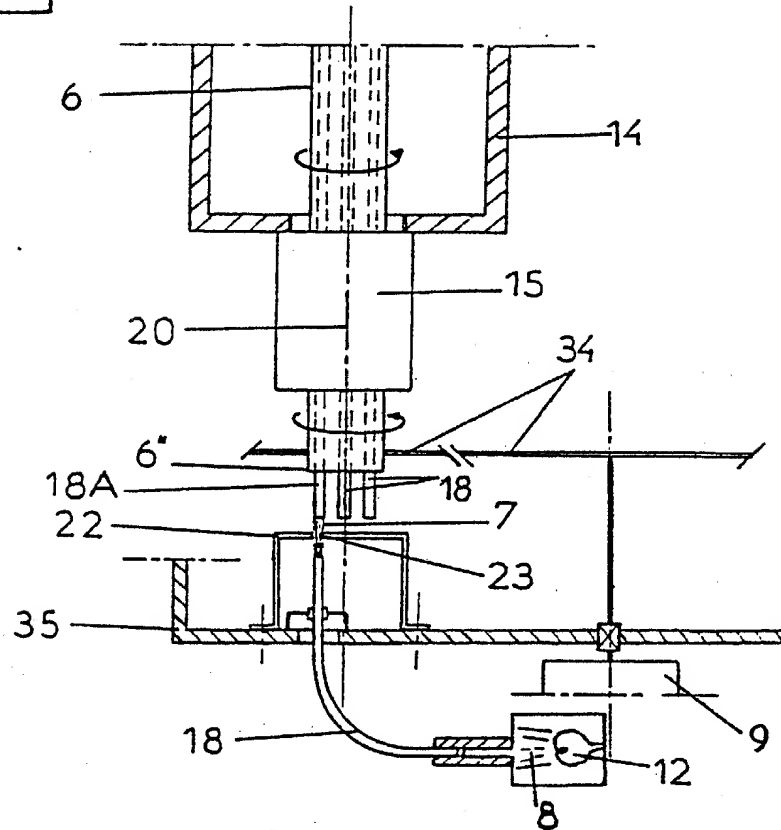


Fig. 7

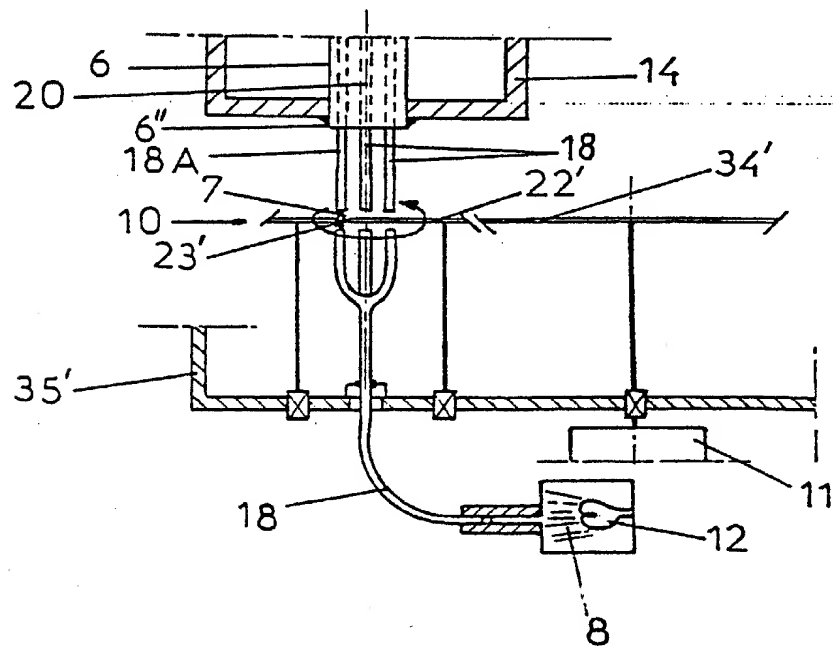


Fig. 8

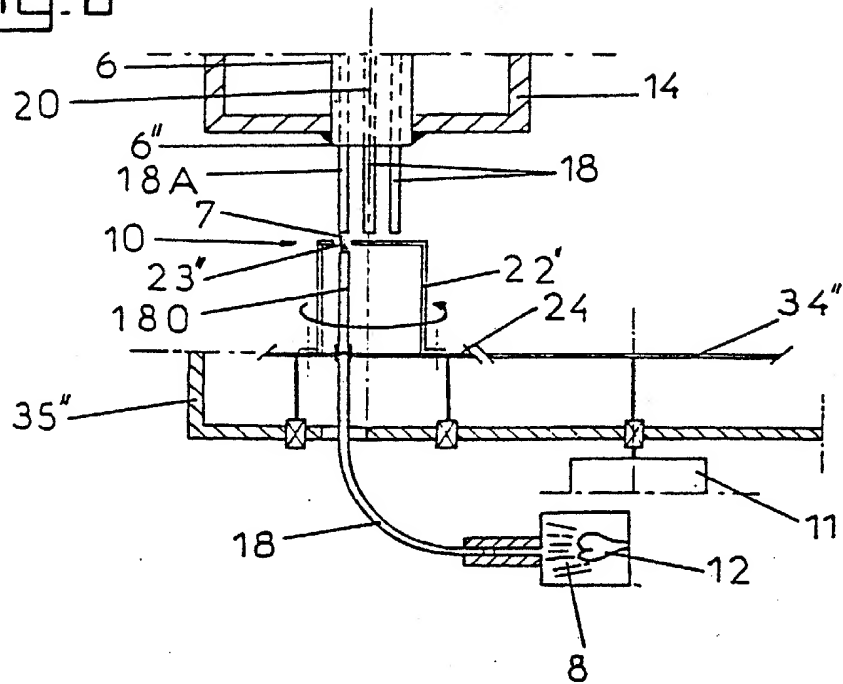


Fig. 9

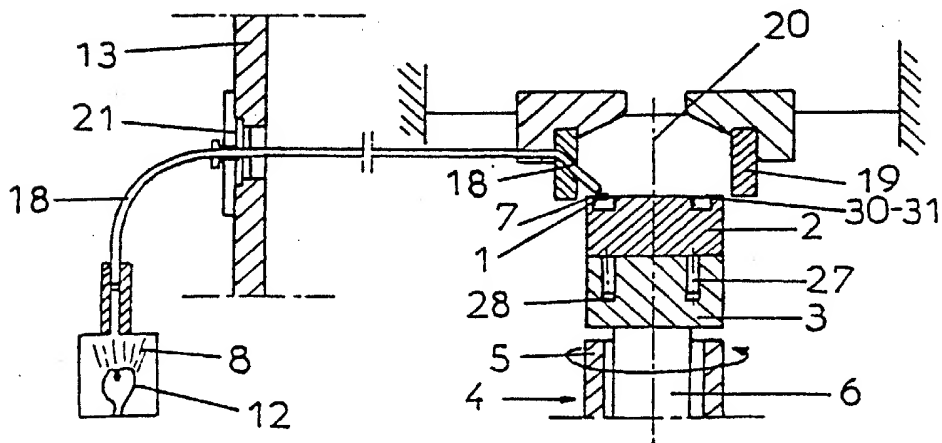


Fig. 10

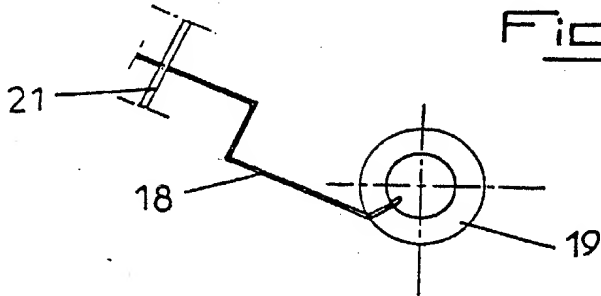


Fig. 11

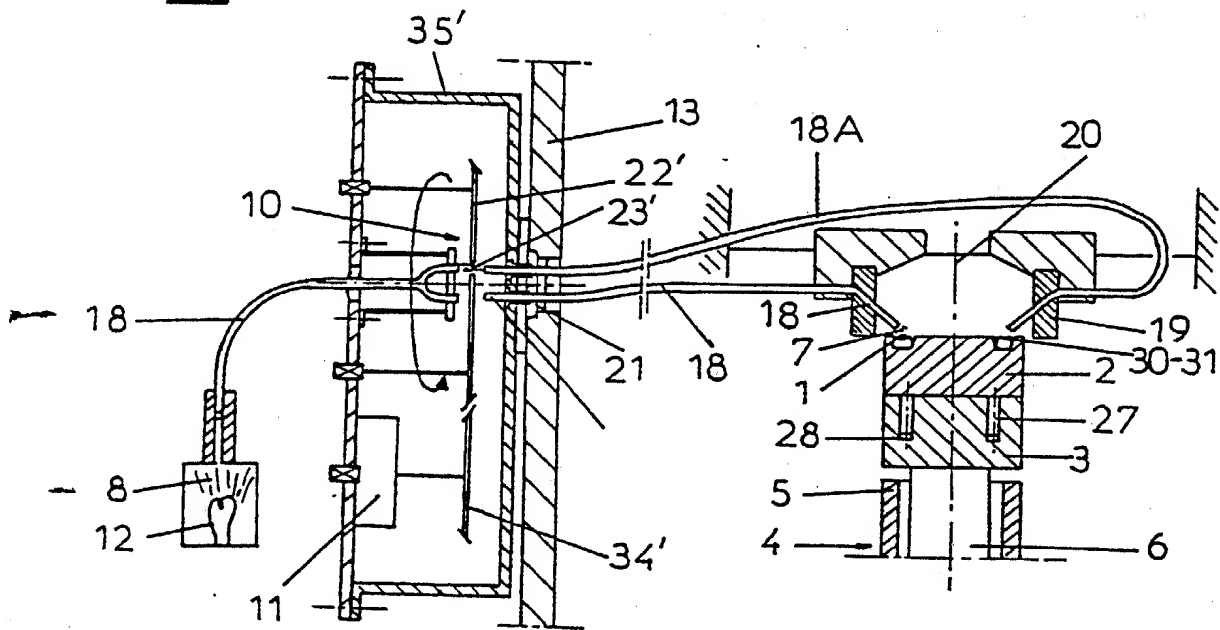


Fig. 12

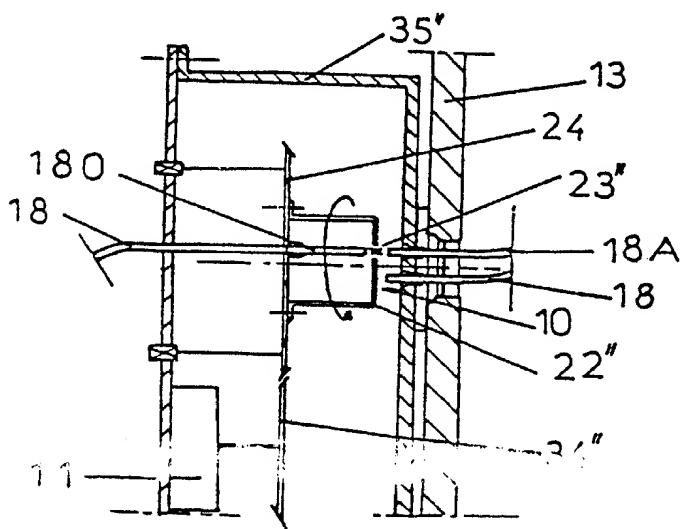


Fig. 15

